МАССА МОЛЕКУЛ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕЙ

А. Е. Луцкий

Зависимость физических свойств от состава и структуры молекул, к правило, рассматривается под углом зрения аддитивности этих свойств . В первом приближении предполагается, что значение того или иного ойства является суммой значений, характерных для составляющих лекулу атомов, связанных между собой простой связью — атомных нстант. При этом считают, что отклонение от указанной аддитивности ляется результатом влияния структуры молекулы: типа связи и порядка язи атомов в молекуле [2]. Для учета этого влияния вводятся те или ые структурные константы — инкременты и декременты — и численное ачение свойства рассматривается как сумма атомных и структурных нстант.

Оказалось, однако, что и у простейших соединений аддитивность яв- ется весьма приближенной. Не менее приближенной оказывается и адди- вность структурных констант.

Ограниченная пригодность и сложность расчета в различных аддитив- х схемах вызваны существенными недостатками рассматриваемого тода. Действительно, огромное число фактов указывает на изменение ойств атомов в молекуле с изменением природы как непосредственно, к и посредственно связанных с ними атомов [3]. Именно поэтому метод дитивности приводит лишь к эмпирическим правилам, цель которых числить значение свойства. Он не позволяет вскрыть причины и пред- азать характер влияния того или иного изменения в составе и структуре лекул на какое-либо свойство вещества.

Состав и структура молекул влияют на физические свойства тем, о определяют характерные для тела молекулярные постоянные: ди- льный момент, поляризуемость молекул и др. В настоящее время еется большое число данных о характере влияния состава и структуры лекул на те или иные молекулярные постоянные [4].

Ниже рассматривается влияние массы молекул на различные физиче- ие свойства тел. Для установления характера влияния массы молекул иболее рационально сравнивать между собой соединения, отличаю- иеся друг от друга лишь на атомы элементов той же группы периодиче- ой системы (изологи). Как следует из примера, приведенного в табл. 1, кого рода соединения незначительно отличаются друг от друга диполь- м моментом и размером молекул; как правило, обладают они и одина- вой формой молекул. В некоторых изологических рядах и общая поля- зация почти не изменяется при переходе от одного члена ряда к дру- му [5]. Заметно различаются изологи массой молекул. Лишь у первых ух членов изологических рядов различие в электронной поляризуе- сти сравнимо с различием в массе их молекул; у последующих чле- в и различие в поляризуемости отступает на задний план перед разни- й в массе молекул. Так, отношение $\alpha \cdot 10^{24}$ и $m \cdot 10^{23}$ равно соответственно случае $(C_2H_5)_2S$ и $(C_2H_5)_2Se$: 1,09 и 1,52; $(C_2H_5)_3P$ и $(C_2H_5)_3As$: 1,05 1,37; $(CH_3)_2Zn$ и $(CH_3)_2Cd$: 0,98 и 1,62; $(C_2H_5)_4Sn$ и $(C_2H_5)_4Pb$: 1,08 и

Таблица 1

Соединение	Размер в A*	Электронная поляризуемость $\alpha \cdot 10^{24}$	Дипольный момент $\mu \cdot 10^{18}$	Угол С-галоген в градусах	Масса молек $m \cdot 10^{23}$
н.-C_4H_9F	20,02	7,84	1,85	110°	12,55
н.-C_4H_9Cl	20,64	10,02	1,9	115°	15,26
н.-C_4H_9Br	20,93	11,13	1,9	109°	22,60
н.-C_4H_9J	21,33	13,18	1,88	—	30,36

* Размер молекулы условно приравнен сумме межатомных расстояний и ков лентных радиусов конечных атомов молекулы.

1,37. Сравнительно небольшое различие в электронной поляризу мости при почти равном дипольном моменте молекул указывает на т что большинство изологов и по силам сцепления между молекулами о личаются друг от друга сравнительно незначительно.

Поскольку некоторые свойства, например плотность, непосредствен определяются массой молекул, а на другие свойства масса может оказа влияние тем, что с ее ро том уменьшаются средн скорость поступательно движения молекул, угл вая скорость вращения м лекулы, частота колебан молекул в коллектив и др., естественно ожидат что в изологических ряд различие в значениях мн гих физических свойс будет определяться гла ным образом разницей массе их молекул. Как сл дует из рис. 1—13, сам разнообразные физическ свойства жидкостей (пл ность, вязкость, удельн теплоемкость, температуры кипения и плавления, критические темпер туры, скрытые теплоты испарения и др.) действительно закономерно именно линейно изменяются в изологических рядах с увеличением м лекулярного веса. При этом по характеру и степени изменения мож различить три типа свойств.

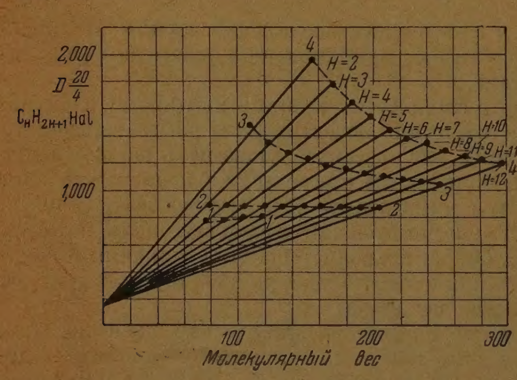


Рис. 1. *1* — F; *2* — Cl; *3* — Br; *4* — J

К первому типу должны быть отнесены плотность и вязкость. По ура нению прямой

$$D\,(\text{или } \eta) = A + BM$$

(где A и B — постоянные, M — молекулярный вес изолога) плотнос или вязкость (при той же температуре) членов того же изологическо ряда может быть рассчитана с отклонением, как правило, менее 1—1,5 При этом значение A остается практически постоянным как с изме

ием температуры (рис. 6), так и для всех членов того же изологиче-
кого ряда независимо от длины углеводородной цепи. Значение же B,
меньшаясь (в случае плотности) с увеличением числа атомов углерода
углеводородной цепи, оказывается при том же числе атомов углерода
цепи почти независимым от характера изологического ряда (табл. 2).

Таблица 2

бщее число томов угле-ода в угле-одородных цепях	Значение B в изологических рядах (при 20°): н-$C_nH_{2n+1}X$ (X=F, Cl, Br, J)	$(C_nH_{2n+1})_2X$ (X=O, S, Se, Te)	$(C_nH_{2n+1})_3X$ (X=N, P, As, Sb, Bi)	$(C_nH_{2n+1})_4X$ (X=C, Si, Ge, Sn, Pb)	Среднее значение B
2	0,0117	0,0120	—	—	0,0118
3	0,0095	—	0,0084(!)	—	—
4	0,0081	0,0084	—	—	0,0082
5	0,0070	—	—	—	—
6	0,0061	0,0063	0,0058	0,0058	0,0060
7	0,0055	—	—	—	—
8	0,0049	0,0050	—	0,0049	0,0049
9	0,0045	—	0,0043	45	44
10	0,0041	0,0042	—	42	41
11	0,0038	—	—	39	38
12	0,0035	—	0,0034	0,0036	35
16	0,0028	0,0028	—	29	28
20	—	—	—	24	—

Пропорциональность плотности массе молекул [6] у многих жидко-
ей не может быть обнаружена вследствие наложения влияния разли-
ия в других, кроме массы, молекулярных постоянных. Лишь у изоло-
ов, сравнительно незначительно друг от друга отличающихся по числу
олекул в единице объема, эта зивисимость проявляется с минимальным
тклонением.

Пропорциональность вязкости массе молекул (на что указывал и
артенмейстер) [7] теоретически пока необоснована, так как современ-

Таблица 3

	X=F		X=Cl		X=Br		X=J		A	B
	набл.	рассч.	набл.	рассч.	набл.	рассч.	набл.	рассч.		
-C_3H_7X . . .	—	—	22,02	21,92	25,33	25,43	29,28	29,22	15,72	0,079
-C_4H_9X . . .	17,72	22,90	23,90	23,84	26,33	26,37	29,15	29,05	18,57	0,057
-$C_5H_{11}X$ . . .	20,06	24,36	25,06	25,10	27,09	27,10	29,22	29,22	20,31	0,045
-$C_6H_{13}X$ . . .	21,83	25,61	26,24	26,27	28,04	28,05	29,93	29,93	21,45	0,040
-$C_7H_{15}X$ . . .	23,20	26,49	27,07	27,02	28,56	28,62	30,38	30,31	22,25	0,036
-$C_8H_{17}X$ . . .	—	—	27,78	27,71	28,89	29,13	30,74	30,64	23,06	0,032
	X=Si		X=Ge		X=Sn		X=Pb			
$C_2H_5)_4X$	22,8	22,8	24,3	24,0	25,7	25,6	28,5	28,5	18,3	0,038

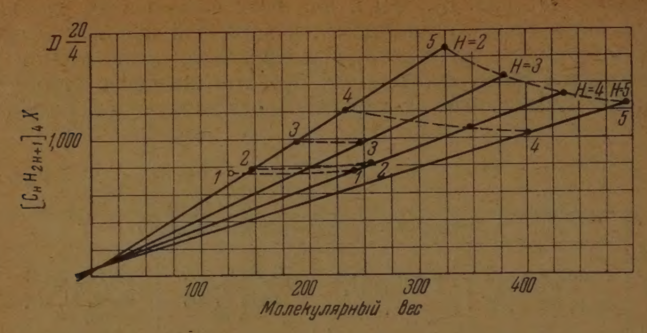


Рис. 2. *1* — C; *2* — Si; *3* — Ge; *4* — Sn; *5* — Pb

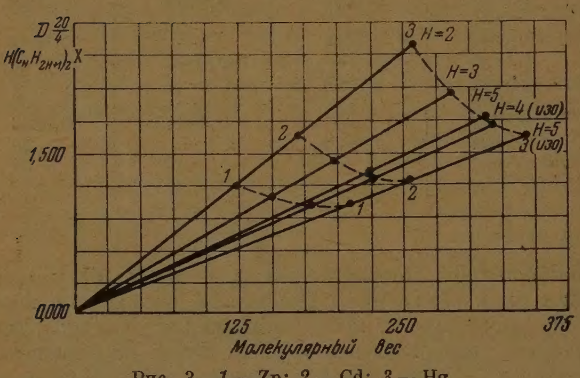


Рис. 3. *1* — Zn; *2* — Cd; *3* — Hg

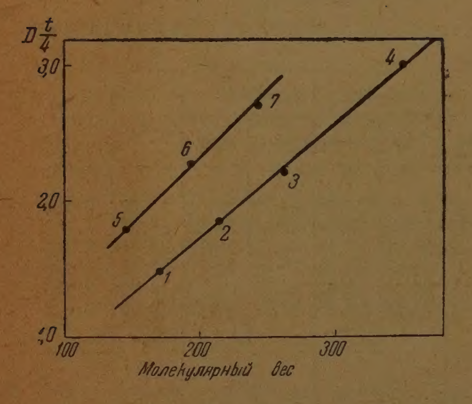


Рис. 4. *1* — $SiCl_4$ (20°), *2* — $GeCl_4$; *3* — $SnCl_4$; *4* — $PbCl_4$; *5* — SF_6 (— 39°); *6* — SeF_6; *7* — TeF_6

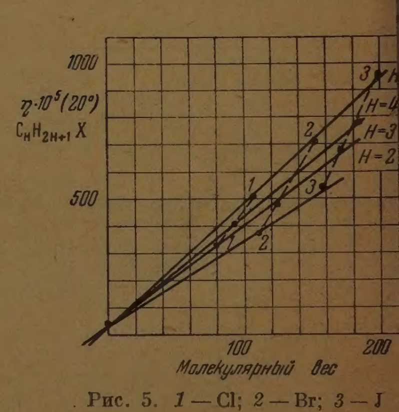


Рис. 5. *1* — Cl; *2* — Br; *3* — J

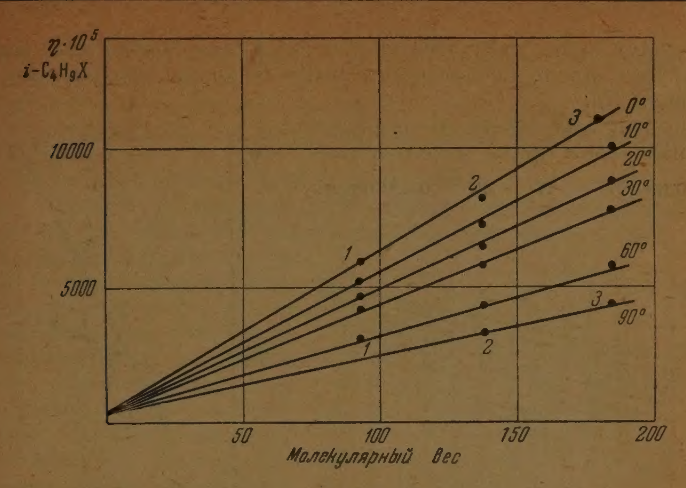


Рис. 6. *1* — Cl; *2* — Br; *3* — J

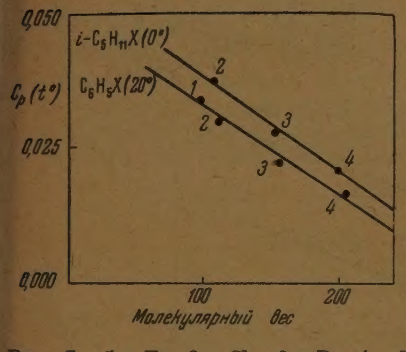


Рис. 7. *1* — F; *2* — Cl; *3* — Br; *4* — J

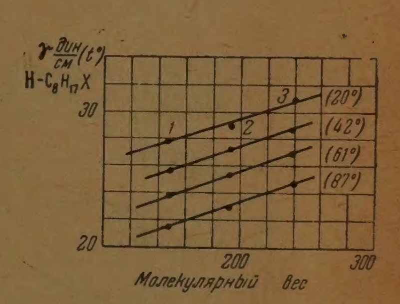


Рис. 9. *1* — Cl; *2* — Br; *3* — J

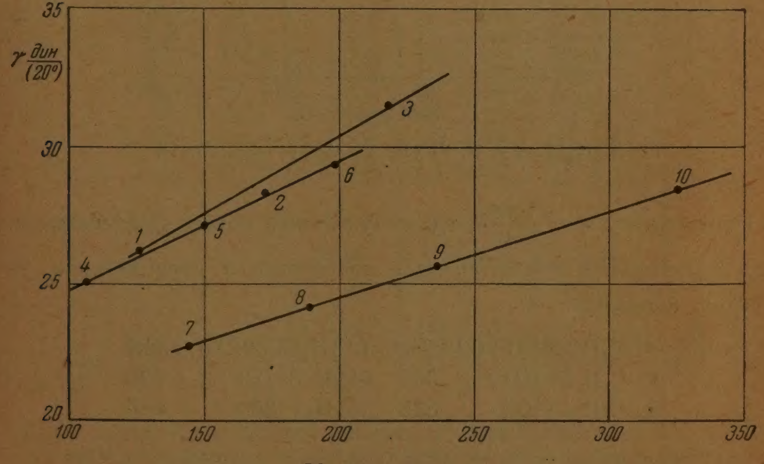


Рис. 8. *1* — 1,4C_6H_4(Cl)CH_3; *2* — 1,4C_6H_4(Br)CH_3; *3* — 1,4 C_6H_4(J)CH_3; *4* — н.-$C_5H_{11}Cl$; *5* — н.-$C_5H_{11}Br$; *6* — н.-$C_5H_{11}J$; *7* — $(C_2H_5)_4Si$; *8* — $(C_2H_5)_4Ge$; *9* — $(C_2H_5)_4Sn$; *10* — $(C_2H_5)_4Pb$

ные представления о вязкости жидкостей в «твердоподобном» состоянии предполагают пропорциональность вязкости корню квадратному из массы молекул [8].

Поскольку плотность и вязкость пропорциональны массе молекул, следует ожидать, что их отношение

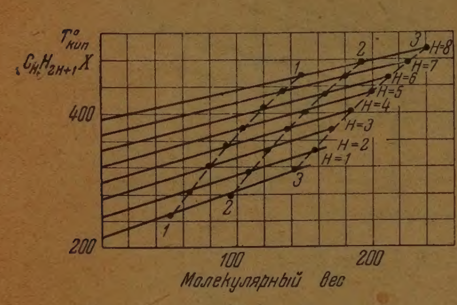


Рис. 10. 1 — Cl; 2 — Br; 3 — J

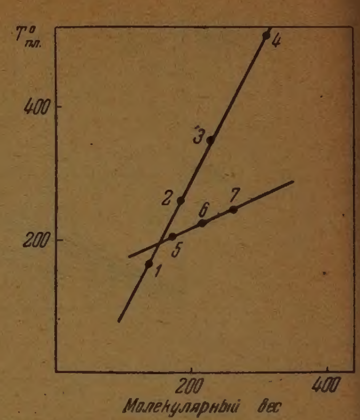


Рис. 12. 1 — PCl_3; 2 — $AsCl_3$; 3 — $SbCl_3$; 4 — $BiCl_3$; 5 — $SiCl_4$; 6 — $GeCl_4$; 7 — $SnCl_4$

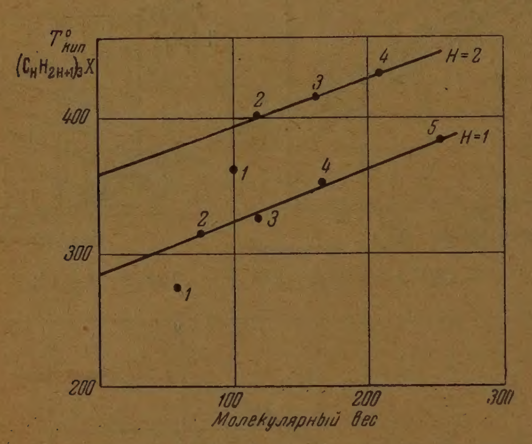


Рис. 11. 1 — N; 2 — P; 3 — As; 4 — Sb; 5 — Bi

$\frac{\eta}{D} = \text{const}$, откуда $\eta = \frac{\text{const}}{v}$, где v—удельный объем. Действительно, у членов того же изологического ряда $\frac{\eta}{D}$ колеблется в сравнительно узком интервале, например:

н.-C_3H_7Cl (40°)	0,00340	i-C_4H_9Cl (20°)	0,00524
н.-C_3H_7Br (40°)	354	i-C_4H_9Br (20°)	520
н.-C_3H_7J (40°)	329	i-C_4H_9J (20°)	546

К другому типу свойств относится удельная теплоемкость. Она уменьшается с ростом атомного веса галогена [9].

Уменьшение C_p с увеличением молекулярного веса вызвано, повидимому, главным образом снижением при этом числа молекул в одном грамме вещества. Другой причиной этого может быть также снижени

ростом молекулярного веса относительного термического коэффициента отности [10].

Рассчитанные по уравнению прямой: $C_p = A - BM$, удельные теплоемкости жидких изологов, как правило, отклоняются от наблюдаемых [9], 1] не более чем на 1,5—3%.

К третьему типу свойств должны быть отнесены поверхностное натяжение (γ), температуры кипения и плавления, критические температуры скрытые теплоты испарения жидкостей. Значения этих свойств, так же к и плотности и вязкости, линейно растут с увеличением молекулярного веса изолога. Такого да отношения уже отмечались я поверхностного натяжения которых неорганических изологов [12], температур кипения гидридов [13]. Значения поверхностного натяжения изологов, рассчитанные по уравнению прямой: $_{0°} = A + BM$ (где A и B постоянные, M — молекулярный с), в этом случае почти совпадают наблюдаемыми (табл. 3) [14]. Значения температур кипения и плавления, критических температур и скрытых теплот испарения $Ml - RT$, ассчитанные по такому же уравнению прямой, отклоняются от наблюдаемых, как правило, менее чем на 0,5% (табл. 4, 5, 6 и 7).

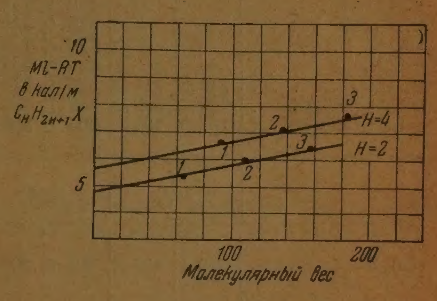


Рис. 13. 1 — Cl; 2 — Br; 3 — J

Таблица 4 [15]

Температуры кипения изологов

Соединение	X=F набл.	X=F рассч.	X=Cl набл.	X=Cl рассч.	X=Br набл.	X=Br рассч.	X=J набл.	X=J рассч.	A	B
CH_3X	195,2	236,2	249,4	248,1	277,8	280,1	315,8	314,0	211,8	0,72
C_2H_5X	241,2	273,7	285,4	284,5	311,2	313,9	345,4	344,9	241,0	0,66
-C_3H_7X	275,2	308,8	319,8	318,8	344,1	346,0	375,6	374,7	271,0	0,61
-C_4H_9X	—	—	351,2	350,6	374,8	375,5	400,2	401,8	298,8	0,56
-$C_5H_{11}X$	336,0	370,8	378,9	379,2	401,1	402,8	429,2	427,7	322,8	0,53
-$C_6H_{13}X$	366,3	400,1	407,2	408,4	429,2	430,6	453,2	454,1	348,1	0,50
-$C_7H_{15}X$	392,5	425,5	432,7	433,2	452,0	454,1	477,0	476,0	370,0	0,47
-$C_8H_{17}X$	415,7	451,2	457,8	458,4	477,2	478,0	498,8	498,7	393,1	0,44
H_5X	358,3	392,6	405,1	403,2	429,2	431,6	461,6	461,2	331,2	0,64
	X=C		X=Si		X=Ge		X=Sn			
$_2H_5)_4X$	—	—	427,9	426,4	436,7	439,3	454,2	452,7	384,7	0,29
$Cl)_4X$	350,0	323,1	332,2	332,7	358,8	359,4	387,2	387,2	230,9	0,60

Однако характер изменения рассматриваемых свойств с массой молекул существенно отличается от наблюдающегося в случае плотности и вязкости.

Во-первых, значение A в уравнении прямой с увеличением числа атомов углерода в углеводородной цепи не остается неизменным, а заметно возрастает; во-вторых, первые члены изологических рядов не подчиняются

Таблица 5

Температуры плавления изологов

Соединение	X=F		X=Cl		X=Br		X=J		A	B
	набл.	рассч.	набл.	рассч.	набл.	рассч.	набл.	рассч.		
C_2H_5X	—	—	134,5	136,5	154,2	151,2	164,7	166,7	115,3	0,33
н.-C_3H_7X	—	—	150,4	151,4	163,2	162,8	171,8	172,8	133,2	0,23
н.-C_4H_9X	—	—	150,1	150,7	160,8	160,2	169,7	170,2	130,9	0,21
CH_2X_2	—	—	176,5	175,6	220,4	226,1	278,4	278,4	129,4	0,55
о-$C_6H_4X_2$	—	—	255,6	256,6	275,0	273,2	296,6	297,5	223,7	0,22
п.-$C_6H_4X_2$	249,5	313,3	326,1	327,1	360,0	358,0	402,6	403,1	265,7	0,41
о-$C_6H_4(NO_2)X$	309,7	340,9	356,7	356,7	400,2	399,3	444,2	444,2	206,2	0,95
п-$C_6H_4(NO_2)X$	267,3	303,7	305,7	306,7	316,2	314,9	322,6	323,6	277,8	0,18
	X=C		X=Si		X=Ge		X=Sn			
$(Cl)_4X$	250,2	195,7	203,2	203,2	223,7	222,6	243,0	243,0	128,1	0,44
	X=P		X=As		X=Sb		X=Bi			
$(Cl)_3X$	161,4	169,0	255,2	252,4	346,6	341,3	503,2	507,0	—92,0	1,90

Таблица 6

Критические температуры изологов

Соединение	X=F		X=Cl		X=Br		X=J		A	B
	набл.	рассч.	набл.	рассч.	набл.	рассч.	набл.	рассч.		
CH_3X	318,0	394,4	414,6	414,6	467,1	468,9	528,1	526,0	353,0	1,22
C_2H_5X	—	—	455,6	455,7	499,1	502,4	554,1	551,8	388,0	1,05
C_6H_5X	559,0	614,3	632,2	630,3	670,2	673,6	721,2	719,2	521,6	0,97
	X=C		X=Si		X=Ge		X=Sn			
$(Cl)_4X$	556,2	488,9	503,1	505,1	550,0	548,3	591,8	593,9	336,5	0,99

линейной связи и обладают заметно более низким (например, фторсоеди-нения) или более высоким (CCl_4) значением свойства, чем рассчитанные по уравнению прямой; в-третьих, для всех рассматриваемых свойств характерен более медленный рост значения свойства с увеличением массы молекул, чем это наблюдается в случае плотности и вязкости.

Обычно при рассмотрении значений температур кипения и поверхностного натяжения изологов ролью различия в массе их молекул пренебрегают [16]. С другой стороны, в эмпирических зависимостях неоднократно подчеркивалась связь между значениями указанных свойств и массой молекул [17], [18]. Это нашло свое выражение и в ряде формул, согласно которым температура кипения оказывается пропорциональной то

Таблица 7

Скрытые теплоты испарения изологов

Соединение	X=F		X=Cl		X=Br		X=J		A	B
	набл.	рассч.	набл.	рассч.	набл.	рассч.	набл.	рассч.		
H_5X	—	—	5,38	5,42	5,96	5,92	6,43	6,44	4,70	0,0112
C_3H_7X	—	—	5,98	5,98	6,44	6,47	—	—	5,10	0,0112
C_4H_9X	—	—	6,70	6,66	7,03	7,06	7,65	7,69	5,63	0,0112
H_5X	6,9	7,7	7,7	7,8	8,3	8,2	8,6	8,6	7,00	0,0079

Таблица 8

Соотношение значений различных свойств изологов

Соединение	$\frac{M^{3/4}\gamma_{(20°)}}{D_{(20°)}}$	$\frac{M^{3/4}T_{кип}}{D_{(20°)}}$	$\frac{T_{кип}}{\gamma_{(20°)}}$	$\frac{T_{кип}}{T_{пл}}$	$\frac{T_{кип}}{T_{кр}}$	$\frac{T_{пл}}{T_{кр}}$	$\frac{Ml-RT}{T_{кип}}$	$\frac{Ml-RT}{T_{пл}}$	$\frac{Ml-RT}{T_{кр}}$
H_5Cl	—	—	—	2,12	0,62	0,29	0,0188	0,0400	0,0118
H_5Br	—	—	—	2,02	0,62	0,30	0,0191	0,0386	0,0119
H_5J	—	—	—	2,09	0,62	0,29	0,0186	0,0390	0,0116
-C_3H_7Cl . . .	—	—	—	2,12	—	—	0,0187	0,0397	—
-C_3H_7Br . . .	—	—	—	2,11	—	—	0,0187	0,0394	—
-C_3H_7J	—	—	—	2,18	—	—	—	—	—
-C_4H_9Cl . . .	804	—	—	2,33	—	—	0,0190	0,0446	—
-C_4H_9Br . . .	826	—	—	2,33	—	—	0,0187	0,0436	—
-C_4H_9J	—	—	—	2,35	—	—	0,0191	0,0450	—
-$C_5H_{11}Cl$ . . .	942	14246	15,1	—	—	—	—	—	—
-$C_5H_{11}Br$ . . .	956	14163	14,8	—	—	—	—	—	—
-$C_5H_{11}J$ . . .	1020	14989	14,7	—	—	—	—	—	—
-$C_6H_{13}Cl$ . . .	—	17874	15,5	—	—	—	—	—	—
-$C_6H_{13}Br$ . . .	—	17827	15,3	—	—	—	—	—	—
-$C_6H_{13}J$ . . .	—	17526	15,1	—	—	—	—	—	—
-$C_7H_{15}Cl$ . . .	1220	19513	15,9	—	—	—	—	—	—
-$C_7H_{15}Br$ . . .	1226	19407	15,8	—	—	—	—	—	—
-$C_7H_{15}J$ . . .	1289	20253	15,5	—	—	—	—	—	—
$_2H_5)_4Si$	1236	—	18,7	—	—	—	—	—	—
$_2H_5)_4Ge$	1242	—	18,0	—	—	—	—	—	—
$_2H_5)_4Sn$	1286	—	17,7	—	—	—	—	—	—
Cl_4	—	—	—	—	0,66	0,40	—	—	—
eCl_4	—	—	—	—	0,65	0,40	—	—	—
Cl_4	—	—	—	—	0,65	0,41	—	—	—

олекулярному весу [19], то корню квадратному из молекулярного веса 0], то некоторой степени молекулярного веса [21]. Распространено также нение, что температура плавления изологов снижается с ростом молекурного веса [22]. С другой стороны, отмечается рост температуры плавния в изоэлектронных рядах молекул гидридов [13], у бромпроизводх сравнительно с хлорпроизводными [23] и др.

Установленная выше общая зависимость рассматриваемых свойств от ассы молекул нуждается, следовательно, в теоретическом обосновании. читывая выпадение первого члена изологических рядов, а также сравнильно небольшой рост значения рассматриваемых свойств с массой молеул, возможно, однако, что эта зависимость скрыто отражает связь этих ойств с иной молекулярной постоянной и, повидимому, с поляризуеостью молекул.

Из установленного выше следует, что между значениями различных свойств изологов должны наблюдаться вполне определенные соотношения, а именно:

$$\frac{\gamma_{t^\circ}}{D_{t^\circ}} = \frac{\text{const}' \cdot \sqrt[4]{M}}{\text{const}'' \cdot M} = \frac{\text{const}}{M^{3/4}} \quad \text{или} \quad \frac{M^{3/4}\gamma_t}{D_{t^\circ}} = \text{const};$$

$$\frac{T_{\text{кип}}}{\gamma_{20^\circ}} = \text{const}; \quad \frac{M^{3/4}T_{\text{кип}}}{D_{20^\circ}} = \text{const}; \quad \frac{T_{\text{пл}}}{T_{\text{кр}}} = \text{const};$$

$$C_{p_{20^\circ}} \cdot D_{20^\circ} = \text{const}.$$

и др. Данные, приведенные в табл. 8, полностью подтверждают это. При этом в некоторых случаях соответствующая константа, как правило закономерно растет с удлинением углеводородной цепи.

Выводы

1. Самые разнообразные физические свойства в изологических рядах изменяются в основном линейно с изменением массы молекул.

2. Плотность и вязкость жидкостей увеличиваются пропорционально массе молекул; удельная теплоемкость жидкостей уменьшается обратно пропорционально массе молекул.

Политехнический институт
им. В. И. Ленина
Харьков

Поступила
5.I.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Kopp, Lieb. Ann., 50, 71, 1844; L. Meyer, Die modernen Theorien der Chemie, 1884; Horstmann u. Landolt, Lehrb. d. phys. Chemie, B. III, 1898; S. Smiles, Chem. Konstitution u. physikal. Eigenschaften, 1914; S. Sugden, The Parachor and Valency, 1930; В. Хюккель, Теоретические основы органической химии, т. II, 1934; Р. Креман и М. Пестемер, Зависимость между физическими свойствами и химическим строением, 1939 и др.
2. В. Оствальд, Основания теоретической химии, 77, 1902.
3. В. В. Марковников, Материалы по вопросу о взаимном влиянии атомов в химических соединениях, Казань, 1869; Х. Ингольд, Сб. «Электронная теория в органической химии», 1936, 144; J. Platt, Journ. Chem. Phys., 15, 419, 1947 и др.
4. Ч. Смайс, Диэлектрическая постоянная и структура молекул, 1937; Г. Стюарт, Структура молекул, 1937; Я. К. Сыркин и М. Е. Дяткина, Химическая связь и строение молекул, 1946 и др.
5. P. Gross, Phys. Zeit., 30, 504, 1929; C. Clark, The Fine Structure of Matter, т. II, 1938, 380.
6. А. Е. Луцкий, Тр. Харьк. хим.-техн. ин-та, 7, 37, 1949.
7. R. Gatenmeister, Z. phys. Chem., 6, 524, 1890.
8. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, 1945, стр. 181; С. Глесстон, К. Лейдлер и Г. Эйринг, Теория абсолютных скоростей реакций, 1948, стр. 466; С. Браслер и А. Линдерман, ЖЭТФ, 10, 250 (1940).
9. В. Я. Курбатов, l. c. Журн. общ. хим., 18, 385, 1948.
10. А. Е. Луцкий, Журн. физ. хим., 24, 786, 1950.
11. Справочн. физ., хим. и технол. величин, т. VII.
12. R. Robinson u. W. Scotte, Journ. Chem. Soc., 972, 1932.
13. Л. Паулинг. Природа химической связи, 1947, стр. 285.
14. A. Vogel, Journ. Chem Soc., 636, 1943; S. Sugden u. H. Wilkins, Journ. Chem. Soc., 1929, 316, 1298, 1931, 126; N. Sidgwick u. Laubengayer, Jorun. Amer. Soc., 54, 948, 1932.
15. Справочник физ. хим. и техн. велич., т. I.
16. G. Briegleb, Zwischenmolekülare Kräfte u. Molekülstruktur, 1937, стр. 48.
17. F. Jaeger, Z. anorg. allg. Chem., 100, 1, 1917.
18. Вант-Гоф, Зависимость между физическими и химическими свойствами и составом, 1903, стр. 47—49 и др.
19. K. Billig, Ber., 76, 300, 1943.
20. В. Никифоров, Журн. физ. хим., 9, 449, 1937.
21. Walker, Journ. Chem. Soc., 65, 193, 725, 1884.
22. O. Behagel u. H. Seibert, Ber., 66, 922, 1933; H. Drew u. J. Lanquist, Journ. Chem. Soc., 1480, 1935; M. Forward, Bowden u. Jones, там же, 121, 1949.
23. W. Nernst, Theoretische Chemie, 1929, стр. 387.

ІНЕТИКА СОВМЕСТНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛАЦЕТАТА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

М. В. Поляков и Т. П. Корниенко

Общепринятым в настоящее время является мнение о цепном механзме полимеризации. В нашей лаборатории был установлен автокатагический и даже взрывной характер процессов полимеризации в услоях плохого теплоотвода [1,2]. Оказалось возможным предположение перерождении в таких условиях цепного механизма полимеризации епловой. Нами также было показано, что автокаталитическая реакция имеризации винилацетата зарождается на стенках реакционного соца [3]. Этот факт подтверждает высказанное раньше С. С. Медведевым предположение о вероятности такого зарождения в случае полимерии, инициируемой перекисными катализаторами.

В данном исследовании было выяснено, что автокаталитичность померизации проявляется не только в условиях плохого теплоотвода, да реакционный сосуд термоизолирован эвакуированной трубкой. несколько меньшей степени автокаталитичность полимеризации винилэтата и метилметакрилата обнаруживается в обычных условиях проания подобного рода процессов. Это обстоятельство заслуживает осоо внимания, поскольку обычно оно не учитывается даже при изучении нетики полимеризации, когда постоянство температуры является необимейшим методическим требованием.

Измерение температуры полимеризата в процессе его образования егчает суждение о кинетике и механизме процесса полимеризации. ми было показано, что это особенно важно в случае мало изученных акций сополимеризации, механизм которых представляет большой теогический и практический интерес.

Не случайно вопрос о том — образуются ли цепи в процессе сополиризации из одинаковых структурных единиц, или в построении каждой пи принимают участие все компоненты смеси, привлекает в последнее емя внимание исследователей [6,7].

Нам казалось возможным ответить на этот вопрос при помощи метода, нованного на измерении температуры, развивающейся за счет теплоты акции внутри реакционного сосуда. Этот метод подробно описан в предущих сообщениях [1,2].

Объектом исследования была избрана сополимеризация винилацетата = 72—73,5° С; $n_D^{20} = 1,396$) и метилметакрилата ($t_к^0 = 100°$ С; $n_D^{20} = 1,416$).

В качестве катализатора применялась перекись бензоила, очищен.я двукратной перегонкой из этилового спирта.

Опыты производились в присутствии кислорода воздуха. Однако посднее обстоятельство не могло повлиять на выводы, сделанные на осноnии опытов, которые проводились в одинаковых условиях в присутвии перекиси бензоила.

Предварительное сообщение о полученных результатах было сделано 1948 г. [5]. Здесь эти результаты будут изложены более подробно.

Результаты работы

На рис. 1—4 представлены четыре серии кривых, показывающих зав
симость кинетики сополимеризации винилацетата и метилметакрилата

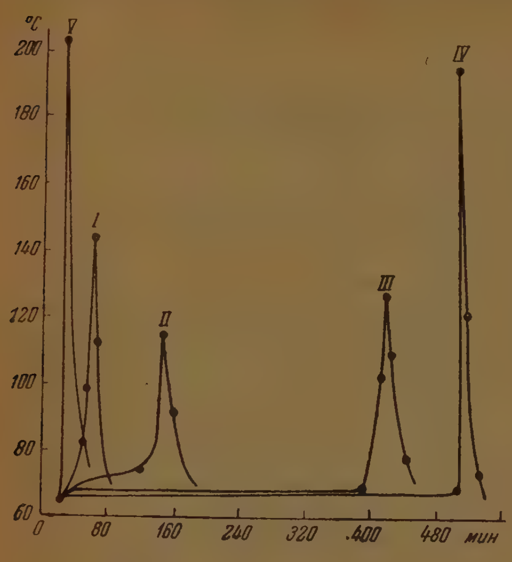


Рис. 1. Кинетика сополимер
зации винилацетата и мет
метакрилата при начальн
температуре 65° С

I — 0% винилацетата, 100% мет
метакрилата; *II* — 30% винила
тата, 70% метилметакрилата; *II*
50% винилацетата, 50% метилме
крилата; *IV* — 70% винилацета
30% метилметакрилата; *V* — 10
винилацетата, 0% метилметак
лата

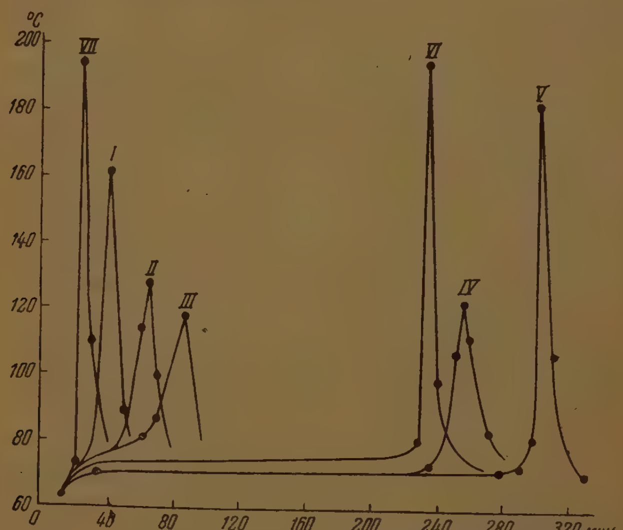


Рис. 2. Кинетика сополимеризации винилацетата и метилметакрилата при начальной температуре 70° С

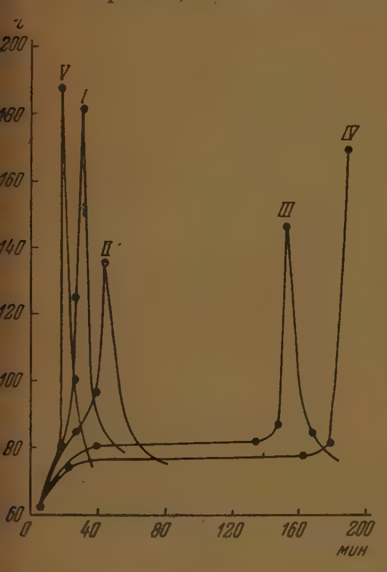
I — 0% винилацетата, 100% метилметакрилата; *II* — 15% винилацетата, 85% метилметакрилата; *III* — 30% винилацетата, 70% метилметакрилата; *IV* — 50% винилацетата, 50% метилметакрилата; *V* — 70% винилацетата, 30% метилметакрилата; *VI* — 85% винилацетата, 15% метилметакрилата; *VII* — 100% винилацетата, 0% метилметакрилата

соотношения между обоими компонентами в реакционной смеси и
начальной температуры при одном и том же количестве катализат
(перекиси бензоила), равному всегда 1% (весовому). Из рисунков вид

› каждая кривая состоит из трех участков, характеризующих следую-
ие стадии реакции:

1) период индукции, т. е. медленную реакцию с почти незаметным повы-
нием температуры;

2) автокаталитическую реакцию с очень быстрым ростом температуры —
течение 2—3 мин. достигается максимальная температура реакции;
ычно в этот период полностью заканчивается превращение мономерной
еси в полимер, причем при некоторых условиях процесс может закан-
ваться взрывом;



...с. 3. Кинетика сополимеризации
...нилацетата и метилметакрилата при
начальной температуре 75° С

- 0% винилацетата, 100% метилметакри-
...та; II — 30% винилацетата, 70% метил-
...акрилата; III — 50% винилацетата, 50%
...илметакрилата; IV — 70% винилацетата,
...% метилметакрилата; V — 100% винилаце-
тата, 0% метилметакрилата

Рис. 4. Кинетика сополимеризации винилацетата и метилметакрилата при начальной температуре 80° С

I — 0% винилацетата, 100% метилметакрилата; II — 30% винилацетата, 70% метилметакрилата; III — 50% винилацетата, 50% метилметакрилата; IV — 100% винилацетата, 0% метилметакрилата

3) охлаждение продуктов реакции до температуры термостата (правые
тви кривых). На рис. 3 (кривая IV) этой ветви нет, так как опыт окон-
лся взрывом и разрушением прибора.

Кривые для исходных винилацетата и метилметакрилата показывают,
о в условиях нашего эксперимента оба эти вещества полимеризуются
статочно быстро — период индукции в интервале температур 65—80° С
леблется между 25 и 16,5 мин. для винилацетата и 65—20 мин. для метил-
такрилата.

Вполне естественно было предположить, что при сополимеризации
нилацетата и метилметакрилата период индукции, в зависимости от
отношения между компонентами в исходной смеси, будет принимать
кие-то промежуточные значения.

Однако наши опыты показали совершенно обратную картину. Из тех
е рис. 1—4 видно, что период индукции в смеси винилацетат — метилмета-
рилат увеличивается при всех исследованных нами начальных температу-
х во много раз, достигая в отдельных случаях нескольких часов. Особен-
› наглядно это видно из рис. 5, где период индукции представлен в виде
ункции состава смеси. С увеличением содержания винилацетата период

индукции сначала растет, а затем падает, причем максимальное его зна-чение для всех исследованных нами температур соответствует смеси, со-стоящей из 70% винилацетата и 30% метилметакрилата. Заслуживае внимания и то обстоятельство, что период индукции при этом состав достигает значительной величины — при начальной температуре 65 период индукции превышает 8 час.

Зависимость периода индукции от начальной температуры показан на рис. 6. Из этого рисунка следует, что изменение периода индукци в зависимости от начальной температуры происходит вполне закономерно

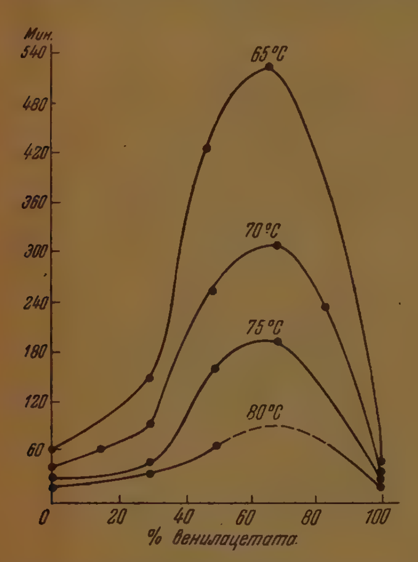


Рис. 5. Зависимость периода индукции от соотношения между метилметакрилатом и винилацетатом при начальных температурах 65, 70, 75 и 80° С

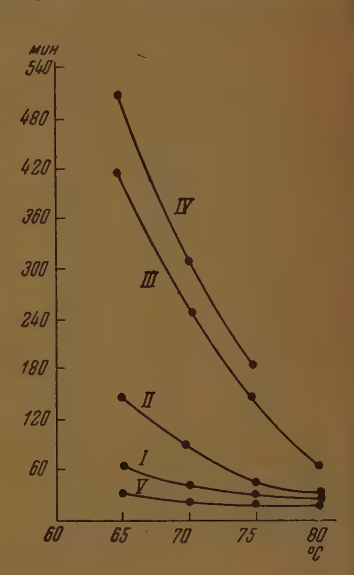


Рис. 6. Зависимость периода индукции от начальной температуры

I — 0% винилацетата, 100% метилметакрилата; *II* — 30% винилацетата, 70% метилметакрилата; *III* — 50% винилацетата, 50% метилметакрилата; *IV* — 70% винилацетата, 30% метилметакрилата; *V* — 100% винилацетата, 0% метилметакрилата

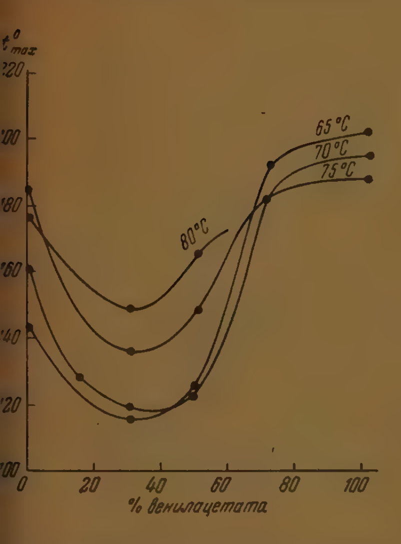
Из рис. 7 видно, что и максимальная температура ($t°_{макс}$) такж закономерно меняется в зависимости от состава реакционной смеси. в данном случае вполне определенный состав, а именно 30% винилацета и 70% метилметакрилата, обуславливает минимальный разогрев сопол-меризата независимо от исходной температуры.

В связи с изложенным значительный интерес приобретают и рис. 8— На рис. 8 показана зависимость удельной вязкости сополимеризата состава исходной смеси. Значение удельной вязкости с увеличением соде-жания винилацетата растет, проходит через максимум, а затем пада Из рис. 9 видно, что существует зависимость удельной вязкости сопол-меризата и от начальной температуры его образования. Кривая *I* от сится к составу, содержащему 30% винилацетата, а кривая *II* — 50 этого компонента. Зависимость удельной вязкости от начальной тем ратуры особенно велика в интервале 70—80° С.

На рис. 10 приведена зависимость сополимеризации винилацета и метилметакрилата от соотношения между этими компонентами п начальной температуре 90° С в реакционном сосуде, не имевш внешней эвакуированной трубки. Из рис. 10 видно, что и в этих усл

ях кинетика сополимеризации имеет обычный для автокаталитических юцессов характер. Отсутствие теплоизоляции приводит только к снинию максимального разогрева и к увеличению периода индукции; при лее низких начальных температурах необходим поэтому теплоизоляця.

На рис. 11 показано, что отсутствие специальной теплоизоляции не иводит и к изменению характера зависимости периода индукции от отношения между компонентами. Значения периодов индукции только сколько увеличиваются, что выше уже было отмечено.



ис. 7. Зависимость максимальной температуры разогрева сополимеризата от отношения между метилметакрилатом винилацетатом при начальных температурах 65, 70, 75 и 80° С

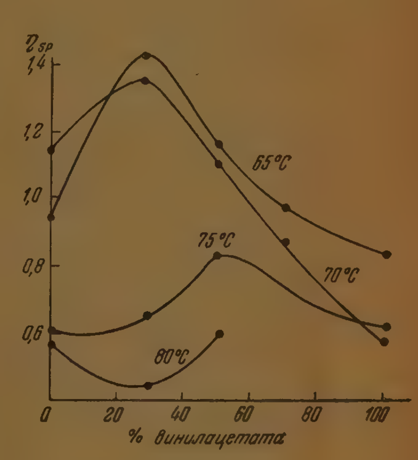


Рис. 8. Зависимость удельной вязкости сополимеризата от соотношения между метилметакрилатом и винилацетатом при начальных температурах 65, 70, 75 и 80°С

В дальнейшем опыты производились при начальной температуре, авной 90° С и без теплоизоляции. Эти опыты имели целью выяснить важый в принципиальном отношении вопрос — не является ли каждый з компонентов разбавителем для другого.

Если судить по кривым рис. 5 и 11, то напрашивается ответ в положиельном смысле, а именно, что метилметакрилат препятствует полимериации винилацетата, и наоборот. Однако было все же целесообразно подвердить правильность такого вывода другим путем. Это было сделано опытах, посвященных полимеризации каждого из компонентов в растворе ензола.

На рис. 12 приведены кривые полимеризации метилметакрилата в словиях отсутствия термоизоляции, а на рис. 13 — кривые полимериации винилацетата. Роль второго компонента в обоих случаях играл ензол, который сам не полимеризуется, а является только растворитеем-разбавителем.

Если данные рис. 12 и 13 представить в виде зависимости $t_{макс}$ от остава смеси (рис. 7), то получается картина, представленная на рис. 14. Кривая *I* этого рисунка относится к смесям метилметакрилата и винилацетата; кривая *II* — к смесям винилацетата и бензола, а кривая *III* — смесям метилметакрилата и бензола. Кривые *II* и *III* вместе составляют ривую, идентичную по своему характеру с кривой *I*. Различие между

контрольной кривой *I* и объединенной кривой *II* + *III* заключает
лишь в том, что во втором случае роль разбавителя играет только бензо
а в первом эту роль выполняет каждый из компонентов по отношени
к другому.

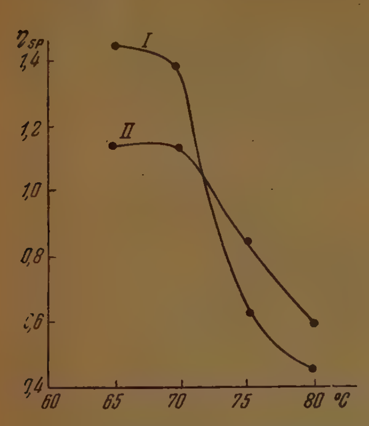


Рис. 9. Зависимость удельной вязкости сополимеризата от начальной температуры

I — 30% винилацетата, 70% метилметакрилата; *II* — 50% винилацетата, 50% метилметакрилата

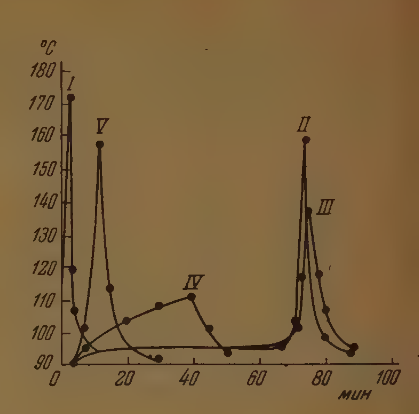


Рис. 10. Кинетика сополимеризации винилацетата и метилметакрилата при начальной температуре 90° С

I — 100% винилацетата, 0% метилметакрилата; *II* — 70% винилацетата, 30% метилметакрилата; *III* — 50% винилацетата, 50% метилметакрилата; *IV* — 30% винилацетата, 70% метилметакрилата; *V* — 0% винилацетата, 100% метилметакрилата

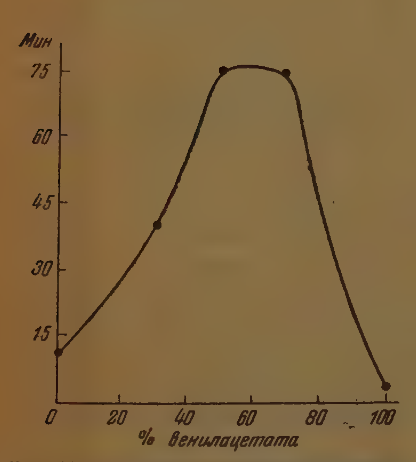


Рис. 11. Зависимость периода индукции от соотношения между метилметакрилатом и винилацетатом при начальной температуре 90° С

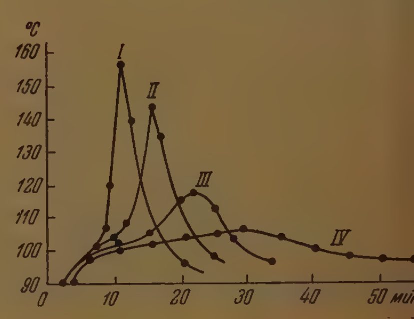


Рис. 12. Кинетика сополимеризации мет
метакрилата при начальной температу
90° С в растворе бензола

I — 100% метилметакрилата, 0% бензола; *I*
90% метилметакрилата, 10% бензола; *III* — 8
метилметакрилата, 20% бензола; *IV* — 70%
тилметакрилата, 30% бензола

Также в общем, но в менее ярко выраженной форме, дело обсто
с зависимостью периода индукции от состава (рис. 5 и 11). И в этом случ
влияние разбавителя-растворителя бензола идентично влиянию мети
метакрилата на винилацетат, и наоборот. С увеличением примеси бензо

иод индукции полимеризации каждого из этих веществ закономерно растает.

Была также сделана попытка выявить зависимость удельной вязко- от состава (рис. 8) для смесей с бензолом. Однако эта попытка не увенчась успехом. Сказалось то обстоятельство, что бензол сам не полимерится, а только разбавляет полимеризующийся компонент, в то время к винилацетат и метилметакрилат не только разбавляют друг друга, сами при этом полимеризуются, что увеличивает общую вязкость имеризата.

Обсуждение результатов работы

Из рис. 1—4 видно, что кинетика сополимеризации винилацетата и меметакрилата в условиях плохого теплоотвода имеет ярко выражений автокаталитический и даже взрывной характер. Сополимеризация том отношении ничем не отличается от полимеризации, кинетика кото- й **нами ранее изучена** [1,2].

Автокаталитичность сополимеризации проявляется и в отсутствииециальной теплоизоляции, если начальная температура процесса достано высока (рис. 10). В этом случае даже разбавление мономера бензом не уничтожает автокаталитичности процесса (рис. 12 и 13).

Приведенные на указанных рисунках факты дают основание говорить аналогии между реакциями, о которых здесь идет речь, и реакциями рения и взрыва. И те, и другие процессы в условиях плохого теплоотда приобретают автокаталитический и взрывной характер. Аналогия, роятно, существует и в отношении механизма этих процессов. Все эти акции принято считать цепными. Этот механизм, повидимому, перерожется в тепловой, взрывной в условиях плохого теплоотвода.

Однако задача данного исследования заключалась не только в установении аналогии между реакциями горения, полимеризации и сополимезации. Как уже отмечалось во введении, основной задачей работы было пользование разработанного в нашей лаборатории метода для выясния механизма процесса сополимеризации, для выяснения, в первую ередь, вопроса о составе полимеризационных цепей: образуются ли они одинаковых частиц, или участие в их образовании принимают оба компнента смеси. Вот почему в данной работе особое внимание было уделено учению зависимости кинетики сополимеризации и ее важнейших осонностей от соотношения между компонентами.

Уже из рис. 1—4 и 6 видно, что эта зависимость весьма велика. Осонно хорошо это видно из рис. 5 и 7, эде показано, что разбавление метилтакрилата винилацетатом, и наоборот, ведет к значительному падению орости процесса, к росту периода индукции, т. е. периода, в течение торого реакция приобретает автокаталитический характер.

Следует отметить, что подобное же торможение реакции отмечают Н. Ушаков и П. А. Матузов [8] для смесей хлорстирол — метилметакрит, причем указанные авторы только констатируют этот факт, не делая него никаких выводов.

Единственно правильная трактовка описанной на рис. 5 и 7 закономрности заключается, по нашему мнению, в том, что каждый из компонтов смеси является разбавителем для другого и полимеризуется мостоятельно, без участия другого компонента. Этот важный в принципиальном отношении вывод хорошо подтверждается зависимостью максильного разогрева сополимеризата $t_{макс}$ от состава (рис. 7 и 14). Из их рисунков следует, что каждый из компонентов сополимеризации грает в отношении другого такую же роль разбавителя, как неполимеизующийся вовсе бензол в отношении метилметакрилата и винилацета.

На основании изложенного выше можно, таким образом, сказать, что новная задача данного исследования решена удовлетворительно. Пока-

зано, что методом измерения температуры разогрева сополимеризат[а] можно определить характер процесса: образуется ли смесь однородны[х] полимеризационных цепей, или же каждая цепь складывается из различ[-] ных частиц. В случае сополимеризации винилацетата и метилметакри[-] лата, повидимому, имеем дело с образованием смеси, состоящей из однородных цепей.

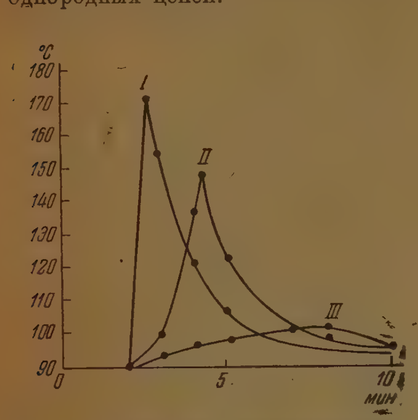


Рис. 13. Кинетика сополимеризации винилацетата при начальной температуре 90° С в растворе бензола

I — 100% винилацетата, 0% бензола; II — 70% винилацетата, 30% бензола; III — 50% винилацетата, 50% бензола

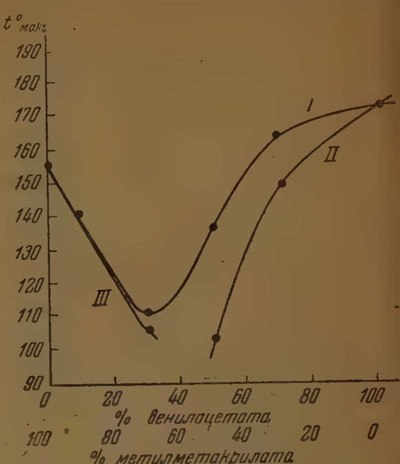


Рис. 14. Зависимость максимально[й] температуры разогрева от состава смес[и] при начальной температуре 90° С

I — винилацетат + метилметакрилат; II — винилацетат + бензол; III — метилметакр[и]лат + бензол

Выводы

1. Разработан метод изучения кинетики и механизма сополимер[и]зации.

2. Установлено, что кинетика сополимеризации винилацетата и м[е]тилметакрилата имеет автокаталитический характер.

3. Изучен ряд закономерностей, на основании которых сделаны в[ы]воды о механизме сополимеризации.

4. Одним из этих выводов является следующий: при сополимеризац[ии] винилацетата и метилметакрилата образуются цепи однородного соста[ва] из одинаковых частиц. Каждый компонент полимеризуется самосто[я]тельно. Сополимер представляет собой смесь цепей, состоящих из од[и]наковых частиц.

5. Показана возможность применения разработанного метода д[ля] выяснения характера сополимеризации.

Академия Наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Киев

Поступила
4.II.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. М. В. Поляков, А. Я. Павлушина и Т. П. Корниенко. ДА[Н] 62, 101, 1948.
2. М. В. Поляков, А. Я. Павлушина и Т. П. Корниенко [и] В. В. Шаля, Журн. физ. хим., 25, 647, 1951.
3. А. Я. Павлушина и М. В. Поляков, ДАН 63, 297, 1948.
4. С. С. Медведев, Л. М. Гиндин и М. Лазарева, Журн. физ. хим., [...] вып. 10, 1939.
5. М. В. Поляков и Т. П. Корниенко, ДАН, 63, 407, 1948.
6. Е. Н. Алексеева, Журн. общ. хим., 11, 353, 1941.
7. Е. Н. Алексеева и Р. М. Белецкая, Журн. общ. хим., 11, 358, 19[41].
8. С. Н. Ушаков и П. А. Матузов, Журн. прикл. хим., 17, 52, 1944.

МАССА АТОМНЫХ ЯДЕР И ПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЗАКОН

I. СТАБИЛЬНЫЕ ЯДРА

Э. С. Саркисов

До открытия нейтрона предполагалось, что атомное ядро построено из прото- электронов и α-частиц. Число последних приравнивалось наибольшему числу, учающемуся при делении массового числа на четыре, и, следовательно, счита-, что число протонов в ядре не могло быть выше трех. В результате этого, а классифицировались по типам: $4n$, $4n+1$, $4n+2$ и $4n+3$, где n — число стиц. Различные авторы в своих работах по ядру, руководствуясь этими дставлениями, не пришли к удовлетворительным результатам, так как основные іства ядер в рамках указанной гипотезы не могли быть объяснены.

К существенным результатам не привела также гипотеза о том, что атомное › состоит исключительно из протонов и электронов [1].

Решение данного вопроса получило свое развитие в исследованиях Резер-да [2], по которому ядро состоит из центральной группировки α-частиц, окру-ной известным числом нейтральных частиц. В качестве нейтральных частиц рфорд принимал незаряженные α-частицы, которые применялись еще раньше боте Мейтнер [3]. Однако гипотеза Резерфорда не была достаточно разработана количественного обоснования основных фактов.

В дальнейшем в работах Е. Н. Гапона [4] впервые была сделана попытка при-ения принципа Паули к объяснению построения ядра, по аналогии с теорией тронной оболочки атомов. Е. Н. Гапон считал, что ядро состоит из зоны поло-ельно заряженных частиц (первая зона ядра) и зоны нейтральных частиц рая зона ядра). В качестве положительно заряженных частиц Е. Н. Гапон нимал протоны и α-частицы, в качестве нейтральных — частицы, состоящие из тона и электрона, и частицы, состоящие из α-частицы и двух электронов, кото- Мейтнер обозначала, как $(\alpha+2\beta)$-частицы. Соответствующие формулы для по Е. Н. Гапону [5] имели следующий вид:

$$\begin{bmatrix} n & n \\ p & p \end{bmatrix}_m \left\{ \begin{matrix} n_x \\ \end{matrix} \right. \quad \text{и} \quad \begin{bmatrix} n & n \\ p & p \end{bmatrix}_m \left\{ \begin{matrix} n_x \\ p \end{matrix} \right. ,$$

$\begin{bmatrix} n & n \\ p & p \end{bmatrix}$ — α-частица, n — нейтрон, p — протон, m и x — соответствующие коэф-иенты. Например, для $_{17}Cl^{37}$ формула имела вид $\begin{bmatrix} n & n \\ p & p \end{bmatrix}_8 \left\{ \begin{matrix} n_4 \\ p \end{matrix} \right.$, для $_{17}Cl^{39}$ — $\begin{bmatrix} n & n \\ p & p \end{bmatrix}_8 \left\{ \begin{matrix} n_6 \\ p \end{matrix} \right.$, для $_{18}Ar^{40}$ — $\begin{bmatrix} n & n \\ p & p \end{bmatrix}_9 \left\{ \begin{matrix} n_4 \\ \end{matrix} \right.$ и т. д.

Искусственность этих формул видна из описания хода процессов радиоактив- α- и β-распада, приводимых Е. Н. Гапоном:

$$\begin{bmatrix} n & n \\ p & p \end{bmatrix}^{n_x}_m \xrightarrow{\alpha} \begin{bmatrix} n & n \\ p & p \end{bmatrix}_m \left\{ \begin{matrix} n_x - 4 \\ \beta_2 \end{matrix} \right. \xrightarrow{\beta} \begin{bmatrix} n & n \\ p & p \end{bmatrix}_m \left\{ \begin{matrix} n_x - 4 \\ \beta \end{matrix} \right. \xrightarrow{\beta} \begin{bmatrix} n & n \\ p & p \end{bmatrix}_m \left\{ \begin{matrix} n_x - 4 \\ \end{matrix} \right. ;$$

$$\begin{bmatrix} n & n \\ p & p \end{bmatrix}_m \left\{ \begin{matrix} n_x \\ \end{matrix} \right. \xrightarrow{\beta} \begin{bmatrix} n & n \\ p & p \end{bmatrix}_m \left\{ \begin{matrix} n_x - 4 \\ \alpha \\ \beta \end{matrix} \right. \begin{matrix} \overset{\alpha}{\nearrow} \begin{bmatrix} n & n \\ p & p \end{bmatrix}_m \left\{ \begin{matrix} n_x - 4 \\ \beta \end{matrix} \right. \overset{\beta}{\searrow} \\ \underset{\beta}{\searrow} \begin{bmatrix} n & n \\ p & p \end{bmatrix}_m \left\{ \begin{matrix} n_x - 4 \\ \alpha \end{matrix} \right. \underset{\alpha}{\nearrow} \end{matrix} \begin{bmatrix} n & n \\ p & p \end{bmatrix}_m \left\{ \begin{matrix} n_x - 4 \\ \end{matrix} \right. .$$

Теория о строении ядра получила новое развитие после открытия нейтронов позитронов. Д. Д. Иваненко [6] впервые указал, что в состав ядер входят тольк нейтроны и протоны. Следовательно, по Д. Д. Иваненко, в ядрах вообще не су ществуют электроны и позитроны. В настоящее время данная точка зрения стал общепринятой.

Существует ряд гипотез о силах, действующих между нейтронами и протонам в ядре. Общим у всех этих гипотез является то, что силы, возникающие межд протонами и нейтронами, носят «обменный» характер, т. е. внутриядерные сил связаны с обменом электронами и позитронами. Так, по мезонной теории прото расщепляется на нейтрон и положительный мезон, который затем распадается позитрон и нейтрино. Аналогично нейтрон расщепляется на протон и отрицател ный мезон, а последний, в свою очередь, распадается на электрон и нейтрино. По лагают, что благодаря обмену мезонами возникают ядерные силы. Однако эта ги потеза, хотя и позволила в отдельных случаях правильно теоретически связать ря опытных фактов [7], оказалась неудовлетворительной для полного понимания при роды атомного ядра.

Также неспособна правильно описать строение ядра и теория жидкой капли, особенности при рассмотрении легких ядер.

Несмотря на то что за последние годы экспериментальное и теоретическое изу чение атомных ядер достигло значительных успехов, теория ядра находится во еще в зачаточном состоянии. Большое число стабильных и нестабильных изотопо остается разрозненными индивидами, не объединенными общей закономерностью единую систему, вследствие чего и проблема ядерных сил остается неразрешенно

В настоящей работе была поставлена цель найти и показать зако объединяющий все изотопы в общую систему, т. е. установить в многс образии изотопов закономерное единство. Для разрешения данной задач необходимо было искать связь между определенными свойствами изотопо

То обстоятельство, что согласно Д. И. Менделееву, периодически закон связывает свойства химических элементов с массой атомов, кото рая в основном сосредоточена в ядрах, делает естественным предпо ложение о том, что между массовым числом как индивидуальной ха рактеристикой ядра и свойствами всех ядер должна быть связ основанная на законе периодичности. Другими словами, концепци Д. И. Менделеева о массе (атомном весе), приведшая к открытию пе риодической системы химических элементов, должна сыграть еще боле существенную роль в выявлении периодического закона ядер.

Однако было бы неправильно думать, что для установления перио дического закона изотопов возможно использовать существующую та лицу химических элементов Д. И. Менделеева. Это невозможно дела хотя бы потому, что элементы являются совокупностью различны изотопов и, следовательно, нельзя грубо отождествлять общие свойст элементов со свойствами ядер отдельных изотопов.

К сожалению, некоторые авторы [8, 9], не понимая этого положени механически используют таблицу химических элементов Д. И. Мен делеева, лишая при этом какого-либо физического содержания групп и периоды. Известно, что в менделеевской таблице значение группы соотве ствует максимальной положительной валентности элементов, а периоды главному квантовому числу. Для «обоснования» таблицы Д. И. Менде ева применительно к ядрам, например, А. П. Знойко [9] (используя в ка честве характеристической величины Z/A) прибегает к произвольном отбору по одному изотопу для каждого химического элемента, называ их «главными» изотопами, якобы, по словам этого автора, возникшим «в период образования элементов в наблюдаемом участке вселенной Достаточно упоминания этих фактов, чтобы показать, что данные иссл дования в области периодизации ядер носят умозрительный характе и противоречат природе элементов и их изотопов. Следует, однако, отм тить, что сама постановка вопроса в приведенных выше работах о пери дизации ядер представляет положительный факт.

Для того чтобы вскрыть общую закономерность, которая объединял бы воедино все изотопы, необходимо, по нашему мнению, рассматрива любой стабильный и нестабильный изотоп, безотносительно к химич

му элементу, как вполне самостоятельный индивидуум, фундамен-
ьной характеристикой которого является массовое число, т. е. общее
ю нуклонов ядра.

Гакая, на наш взгляд, правильная постановка вопроса позволила
тать выбор и другой необходимой характеристики. Известно, что в
чае ядра нет возможности изучить такое изобилие свойств, какое
ет место при изучении химических свойств элементов; имеется
ь весьма ограниченное число основных экспериментальных фактов.
іако то положение, что по современной теории ядро состоит из
тронов и протонов, позволяет считать число нуклонов, не связанных
іары нейтрон-протон, как одно из свойств, характерно выделяю-
к класс изотопов. Это число нуклонов, как правило, представляет
ность между массовым числом и удвоенным зарядом ядра, называемую
топическим номером $J = A - 2Z$. Почти во всех случаях изотопиче-
й номер выражает число несвязанных нейтронов (J_n). Но в некоторых
чаях он может выражать и число несвязанных протонов (J_p).

Так, для ядер H^1 и He^3 имеется по одному несвязанному протону. Этот факт
дует всегда учитывать, так как определение несвязанных нуклонов в таких
чаях по выражению $J = A - 2Z$ дает значения нуклонов с отрицательным зна-
, лишенных физического смысла. В свете этих соображений будет более пра-
ьным выражать число несвязанных нуклонов (изотопический номер), как
$A - 2N_\pi$, где N_π — число пар нейтрон-протон в ядре. Тогда для H^1 $N_\pi = 0$
$= 1$; для He^3 $N_\pi = 1$ и $J = 1$; для He^4 $N_\pi = 2$ и $J = 0$; для T^3 $N_\pi = 1$ и
1; для He^5 $N_\pi = 2$ и $J = 1$ и т. д. Если для H^1 и He^3 изотопический номер
1 означает наличие одного несвязанного протона, то для T^3 и He^5 $J = 1$ озна-
, наоборот, что в этих ядрах имеется один несвязанный нейтрон.

Используя величину изотопического номера, некоторые авторы уста-
ливали для изотопов ряд интересных закономерностей. Например,
е и Бечер [10], анализируя характер флуктуации изотопического но-
а для существующих в природе изотопов от массового числа, ограни-
ись лишь поверхностным указанием на то, что J при своем возраста-
периодически задерживается.

Факт скачкообразного изменения изотопического номера приводится
же в работе М. А. Левитской [11]; она установила, что изотопический
ер J местами внезапно делает скачок исключительно для четных ядер
большего содержания.

Подобные попытки систематизации ядер показали лишь существова-
некоторой закономерности, однако из них невозможно построить
ссификационные схемы, содержащие в себе выражения общего закона,
я бы для стабильных изотопов.

Для установления закономерности, объединяющей все изотопы, мы
али искать функциональную зависимость между изотопными номерами
р и их массовыми числами, которые являются, с нашей точки зрения,
более подходящими и точными константами. Анализ материала, отно-
цегося ко всем изотопам, в связи с данными о массовом числе A и об
топном номере J показал, что для обнаружения необходимой зависи-
ти величину изотопного номера нужно наносить на график в зави-
юсти от общего числа нейтронов ядра N (рис. 1).

В самом деле, если за ординаты принять число нуклонов, не связанных
ары нейтрон-протон (J_n и J_p), а за абсциссы — соответствующее данному
топу общее число нейтронов ядра (N), и нанесенные таким способом
ки для всех стабильных изотопов соединить сплошной линией по воз-
станию массового числа, то, как видно из рис. 1, между
чениями J и A существует явная периодичность.

Прежде всего, семейство кривых рис. 1 содержит изотопы в порядке,
оминающем изображение периодичности для химических элементов
жду числом электронов связи f (внешние электроны) и порядковым но-

мером, которое было показано в нашей работе [12]. На рис. 2 дается зависимость значения f от порядкового номера Z для химических элементов. Определенная аналогия в характере кривых рис. 1 и 2 указывает на то, что на рис. 1 семейством кривых ясно представлена закономерная периодичность с изменением массового числа.

Периодически изменяющиеся значения J, очевидно, связаны с внешней частью ядра, которая должна отличаться от внутренней части. По мере увеличения массового числа, вероятно, имеет место последовательное развитие ядерных структур, которое идет с периодическим возвращением сходных внешних нуклонных образований.

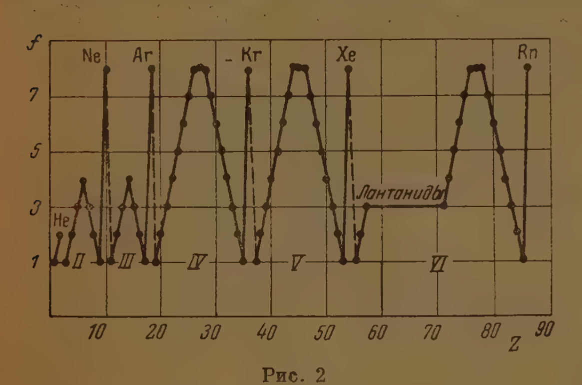


Рис. 2

Перейдем теперь к более детальному анализу кривых рис. 1. Из этого рисунка видно, что семейство кривых состоит из горизонтальных полос. Каждая полоса, в свою очередь, состоит из периодически повторяемых треугольников. Расположение полос изменяется скачкообразно. Скачок между соседними полосами всегда обусловлен двумя нейтронами. Если каждую полосу уподобить большому периоду, то последний количественно должен характеризоваться нейтронами, не спаренными с протонами, число которых при переходе от одного большого периода к другому скачкообразно возрастает на два. Следовательно, каждую такую полосу мы будем именовать в дальнейшем большим периодом ядер.

Нетрудно видеть, что каждый большой период состоит из некоторого числа малых периодов, которые изображены на рис. 1 в виде треугольников. По характеру расположения точек изотопов на этих треугольниках можно считать, что малые периоды состоят из четырех ядер, среди которых три являются изотопами одного и того же элемента с четным значением заряда ядра и одно — изотоп элемента с нечетным зарядом ядра.

Подобно большому периоду, малые периоды должны также иметь свою постоянную характеристику. Естественно, что для четырех изотопов любого малого периода такой общей характеристикой может быть значение заряда четного ядра, которое обозначим через Z_0.

То обстоятельство, что внутри каждого малого периода значение массовых чисел ядер закономерно изменяется в пределах нескольких нуклонов, указывает на то, что эти нуклоны, отличающиеся от всех остальных, должны находиться во внешней части ядер. Характер кривых малых периодов, изменяющийся периодически, очевидно, определяется числом этих внешних нуклонов и строением образованных ими слоев, подобно внешним валентным электронам в атомах. Поскольку в ядрах должны существовать внешние нуклоны, число которых, как видно из расположения точек изотопов по кривым малых периодов, изменяется в пределах от нуля до трех, то естественно, что остальное число нуклонов будет составлять внутреннюю часть ядра, которую мы назовем сердцевиной. Эти внешние нуклоны указывают также на то, что существуют группы аналогичных изотопов со сходными структурами. Периодичность кривых рис. 1 обусловлена именно повторяемостью конфигураций внешних нуклонов*.

* Как видно из рис. 1, точки всех известных ядер с α-распадом легли также подобно точкам стабильных ядер. Классификация их будет дана нами в следующем сообщении, при анализе нестабильных ядер различных видов.

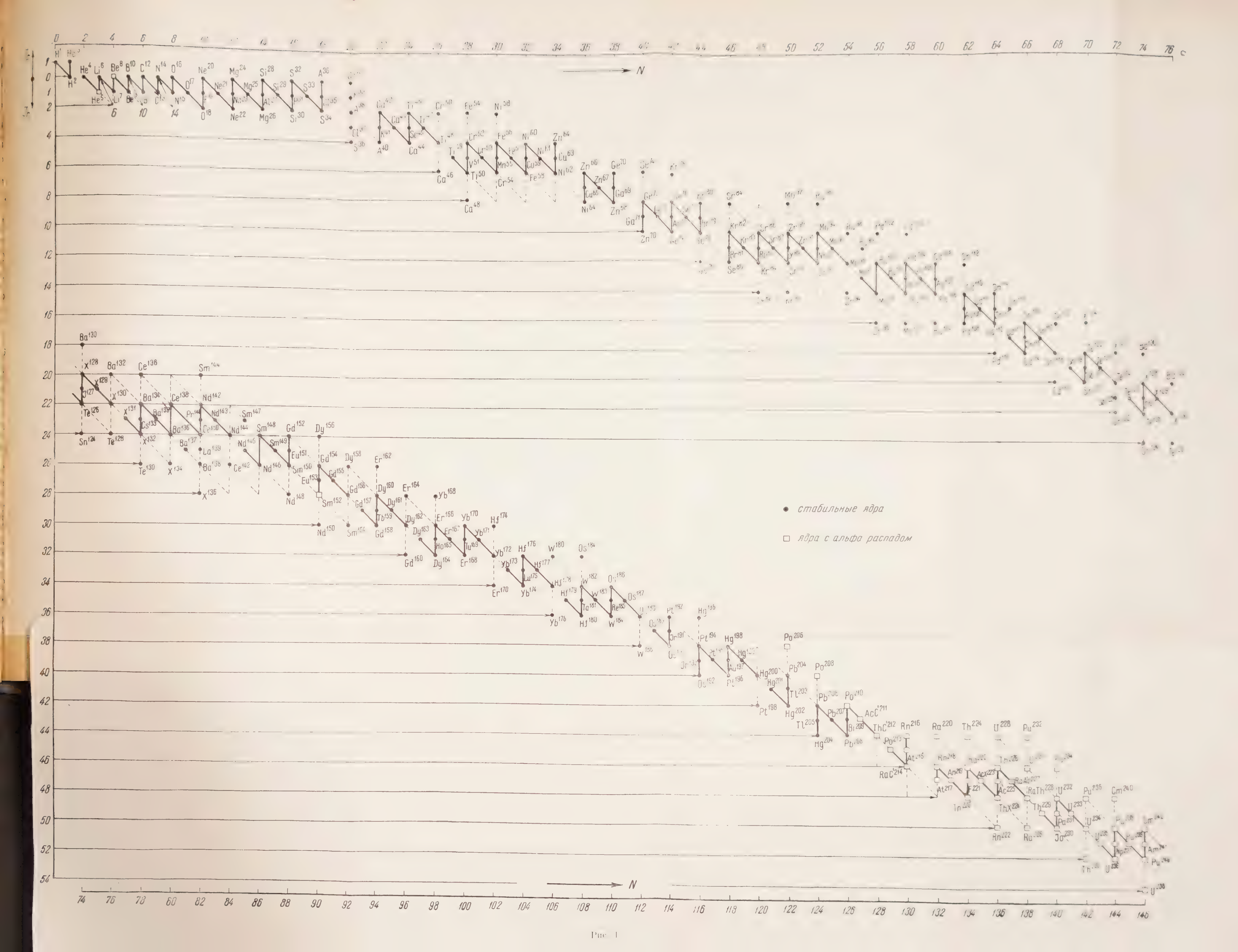


Рис. 1

Наглядным выражением периодичности является система стабильных ɔтопов, представленная нами в таблице (см. вклейку). Эта таблица, строенная на основании вышеприведенного анализа семейства кривых с. 1, слагается из малых и больших периодов и групп.

Как было показано выше, значение малого периода определяется общим слом протонов четного ядра, а значение большого периода — числом йтронных пар. Это обстоятельство позволяет допустить, что в ядрах еются две категории квантованных ячеек — «нейтронная» и «протон-я», каждая из которых содержит не более двух нуклонов.

В «нейтронной» ячейке должны размещаться не больше двух нейтро-в, у которых, подобно электронам атома, по принципу Паули спины иентированы антипараллельно. Следовательно, суммарный спин запол-нной «нейтронной» ячейки равен нулю. Общее число энергетически зволенных «нейтронных» ячеек определяется численным значением льшого периода.

В отличие от «нейтронной» ячейки, в «протонной» ячейке протон спа-вается не с протоном, а с нейтроном. Эти нуклоны в «протонной» ячейке зличаются своим электросвойством: один нуклон несет положитель-й заряд, другой является нейтральным. Наличие или отсутствие заряда едставляет дополнительный признак, отличающий эти два нуклона «протонной» ячейке, поэтому спины протона и нейтрона в этой ячейке лжны быть параллельны. Принимая спины протона и нейтрона равными ловине, суммарный спин заполненной «протонной» ячейки будет равен иницe. Общее число «протонных» ячеек в ядре определяется численным ачением протонов данного изотопа. Используя эти представления о спределении нуклонов по энергетическим ячейкам, возможно по блице сделать определенный вывод о структуре ядер.

Например, ядро $_{20}Ca^{44}$ расположено в таблице во второй группе и принад-жит 20-му малому периоду второго большого периода. Принадлежность ^{44} к 20-му малому периоду указывает на то, что все 20 протонов его ядра инадлежат сердцевине, создавая в нем 20 дозволенных «протонных» еек. Протон и нейтрон попарно занимают каждую такую ячейку. Сле-вательно, 20 «протонных» ячеек сердцевины ядра Ca^{44} вмещают в себя нуклонов. Нахождение Ca^{44} одновременно во втором большом периоде начает, что это ядро имеет еще две «нейтронные» ячейки. Из общего сла «нейтронных» ячеек, как правило, на долю внешней части ядра иходится одна ячейка, остальные — на сердцевину.

Если обозначим значение большого периода через П, то число «нейтрон-іх» ячеек, приходящееся на сердцевину, выразится, как (П — 1), а общее сло нейтронов в сердцевине, попарно занимающих эти ячейки, будет ставлять 2 (П — 1). В частности, в случае ядра Ca^{44} П = 2, т. е. общее сло «нейтронных» ячеек равно двум. Из них сердцевине принадлежит —1=2—1=1 ячейка, заполненная двумя нейтронами. Вторая же ейтронная» ячейка Ca^{44} сосредоточена во внешней части ядра и также полнена двумя нейтронами.

Таким образом в изотопе Ca^{44} все энергетические ячейки являются полненными, и его периодические свойства обязаны двум спаренным ешним нейтронам, заполняющим единственную дозволенную «нейтрон-ую» ячейку внешней части ядра.

Нуклонную формулу ядра Ca^{44} можно написать следующим образом:

$$20\,\frac{n}{p},\ 1\,\frac{n}{n}\,\Big|\,1\,\frac{n}{n}$$

ли, опуская единицы,

$$20\,\frac{n}{p},\ \frac{n}{n}\,\Big|\,\frac{n}{n}.$$

Знаком $\overset{n}{\underset{p}{|}}$ обозначается заполненная «протонная» ячейка, состоящая и

пары протон - нейтрон, а знаком $\overset{n}{\underset{n}{|}}$ — заполненная «нейтронная» ячейка

состоящая из двух спаренных нейтронов. Вертикальная линия указывае условную «границу» между сердцевиной и внешними нуклонами ядра

Находящиеся в I и 0 группах ядра Ca^{43} и Ca^{42}, которые расположен в том же 20 малом периоде, что и Ca^{44}, имеют идентичную структур сердцевины и отличаются от Ca^{44} только состоянием внешней части ядра Это становится понятным при сравнении их нуклонных формул:

$$Ca^{43} - 20\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\,,\ \overset{n}{\underset{n}{|}}\ \Big|\ \underset{n}{|}\,; \qquad Ca^{42} - 20\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\,,\ \overset{n}{\underset{n}{|}}\ \Big|\ |\,.$$

Из формулы Ca^{43} следует, что во внешней части данного ядра имеетс одна заполненная наполовину «нейтронная» ячейка с [одн]им холосты нейтроном. Формула Ca^{42} указывает на то, что во внешней части данно ядра хотя и имеется одна дозволенная «нейтронная» ячейка (обознача мая нами короткой вертикальной чертой), но она пустует.

В том же 20 малом периоде расположено ядро Sc^{45}, которое облада также идентичной структурой сердцевины, но отличается от остальн ядер того же периода составом и распределением внешних нуклоно

$$Sc^{45} - 20\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\,,\ \overset{n}{\underset{n}{|}}\ \Big|\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \ \underset{n}{|}\,.$$

Ввиду того что значение 20-го малого периода в данном случае опре ляется общим числом протонов четного ядра кальция, Sc^{45} имеет во вне ней части ядра помимо «нейтронной» ячейки, заполненной наполови одним холостым нейтроном, «протонную» ячейку, заполненную пар протон - нейтрон. Из формулы Sc^{45} видно, что последний имеет т внешних нуклона.

Аналогичная картина развития повторяется и для других стабильн изотопов. Это видно из нуклонных формул ядер различных больш периодов, приводимых ниже в качестве примеров:

$$\Pi = 1 \left\{ \begin{array}{lll}
O^{16} - 8\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \Big|\ |\,; & Ne^{20} - 10\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \Big|\ |\,; & Mg^{24} - 12\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \Big|\ |\,; \\
O^{17} - 8\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \Big|\ \underset{n}{|}\,; & Ne^{21} - 10\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \Big|\ \underset{n}{|}\,; & Mg^{25} - 12\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \Big|\ \underset{n}{|}\,; \\
O^{18} - 8\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \Big|\ \overset{n}{\underset{n}{|}}\,; & Ne^{22} - 10\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \Big|\ \overset{n}{\underset{n}{|}}\,; & Mg^{26} - 12\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \Big|\ \overset{n}{\underset{n}{|}}\,; \\
F^{19} - 8\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \Big|\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \underset{n}{|}\,; & Na^{23} - 10\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \Big|\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \underset{n}{|}\,; & Al^{27} - 12\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \Big|\ \overset{n}{\underset{p}{|}}\ \underset{n}{|}\,.
\end{array} \right.$$

Все эти ядра принадлежат первому большому периоду ($\Pi = 1$), поэт «нейтронная» ячейка в сердцевине отсутствует ($\Pi - 1 = 1 - 1 = 0$).



$$= 3 \begin{cases} Cr^{52} - 24 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,2 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \; | \,; & Fe^{56} - 26 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,2 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \; | \,; & Ni^{60} - 28 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,2 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \; | \,; \\ Cr^{53} - 24 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,2 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \underset{n}{|} \,; & Fe^{57} - 26 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,2 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \underset{n}{|} \,; & Ni^{61} - 28 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,2 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \underset{n}{|} \,; \\ Cr^{54} - 24 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,2 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \overset{n}{\underset{n}{|}} \,; & Fe^{58} - 26 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,2 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \overset{n}{\underset{n}{|}} \,; & Ni^{62} - 28 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,2 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \overset{n}{\underset{n}{|}} \,; \\ Mn^{55} - 24 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,2 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \overset{n}{\underset{p}{|}} \; \underset{n}{|} \,; & Co^{59} - 26 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,2 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \overset{n}{\underset{p}{|}} \; \underset{n}{|} \,; & Cu^{63} - 28 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,2 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \overset{n}{\underset{p}{|}} \; \underset{n}{|} \,; \end{cases}$$

$$= 6 \begin{cases} Kr^{82} - 36 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,5 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \; | \,; & Sr^{86} - 38 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,5 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \; | \,; & Zr^{90} - 40 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,5 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \; | \,; \\ Kr^{83} - 36 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,5 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \underset{n}{|} \,; & Sr^{87} - 38 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,5 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \underset{n}{|} \,; & Zr^{91} - 40 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,5 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \underset{n}{|} \,; \\ Kr^{84} - 36 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,5 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \overset{n}{\underset{n}{|}} \,; & Sr^{88} - 38 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,5 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \overset{n}{\underset{n}{|}} \,; & Zr^{92} - 40 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,5 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \overset{n}{\underset{n}{|}} \,; \\ Rb^{85} - 36 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,5 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \overset{n}{\underset{p}{|}} \; \underset{n}{|} \,; & Y^{89} - 38 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,5 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \overset{n}{\underset{p}{|}} \; \underset{n}{|} \,; & Nb^{93} - 40 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,5 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \overset{n}{\underset{p}{|}} \; \underset{n}{|} \,; \end{cases}$$

$$I = 16 \begin{cases} Er^{166} - 68 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,15 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \; | \,; \\ Er^{167} - 68 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,15 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \underset{n}{|} \,; \\ Er^{168} - 68 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,15 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \overset{n}{\underset{n}{|}} \,; \\ Tu^{169} - 68 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,15 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \overset{n}{\underset{p}{|}} \; \underset{n}{|} \,; \end{cases} \qquad П = 18 \begin{cases} W^{182} - 74 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,17 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \; | \,; \\ W^{183} - 74 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,17 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \underset{n}{|} \,; \\ W^{184} - 74 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,17 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \overset{n}{\underset{n}{|}} \,; \\ Re^{185} - 74 \overset{n}{\underset{p}{|}} ,17 \overset{n}{\underset{n}{|}} \Big| \overset{n}{\underset{p}{|}} \; \underset{n}{|} \,. \end{cases}$$

[И]з приведенных выше нуклонных формул видно, что для всех известных [с]табильных изотопов существуют четыре вида конфигурации внешних [н]уклонов, обуславливающих их периодичность по мере увеличения массы [ил]и общего числа нуклонов ядра:

1. Ядра нулевой группы, обладая одной дозволенной «нейтронной» [я]чейкой, не имеют внешних нуклонов.

2. Ядра I группы имеют один внешний холостой нейтрон, заполняю[щ]ий наполовину «нейтронную» ячейку.

3. Ядра II группы имеют два внешних нейтрона, спаренных в имею щуюся «нейтронную» ячейку.

4. Ядра III группы имеют три внешних нуклона, из которых дв нейтрона и один протон, создающий дозволенную «протонную» ячейку. И этих трех нуклонов в «протонной» ячейке расположена пара нейтрон протон; в «нейтронной» ячейке — один нейтрон, заполняющий ее на половину.

Таким образом номер группы в таблице соответствует общему числ внешних нуклонов, подобно менделеевской периодической системе хими ческих элементов, где номер группы отвечает верхней границе положи тельной валентности (внешним электронам).

Весьма интересен факт существования в таблице нулевого пери ода с ядрами n^1, H^1, D^2, T^3 и He^3. Так как последние изотопы распо ложены в нулевом периоде ($\Pi = 0$; $Z_0 = 0$), у их ядер не может быт сердцевины и дозволенной «нейтронной» ячейки; они должны состоят лишь из внешних нуклонов. Так, нейтрон (n^1), являющийся ядром перво группы, расположен в энергетически недозволенной «нейтронной» ячейк и, следовательно, он не стабилен ($\bar{\beta}$). Точно так же тритий (T^3) — ядр III группы — состоит из трех внешних нуклонов и может иметь одну доз воленную «протонную» ячейку с нейтрон-протонной комбинацие и одну недозволенную «нейтронную» ячейку, в которой располагаетс оставшийся холостой нейтрон. Существование в тритии недозволенно «нейтронной» ячейки с одним нейтроном делает этот изотоп такж нестабильным. Для этих двух ядер нуклонные формулы будут имет следующий вид:

$$\text{для } n^1 - \underset{n}{\vdots} \quad \text{и для } T^3 - \underset{p}{\overset{n}{|}}\;\underset{n}{\vdots}$$

В случае ядер H^1, D^2 и He^3 мы являемся свидетелями существовани новых конфигураций внешних нуклонов с дозволенными «протонными ячейками.

Единственный протон ядра H^1 и протон-нейтронная комбинаци D^2 расположены в дозволенных «протонных» ячейках. Точно так ж и ядро He^3 состоит из двух дозволенных «протонных» ячеек, одна из кото рых заполнена протон-нейтронной комбинацией, а вторая заполнен лишь наполовину одним протоном.

Эти новые конфигурации внешних нуклонов можно изобразить сле дующими формулами:

$$\text{для } H^1 - \underset{p}{|}\;; \text{ для } D^2 - \underset{p}{\overset{n}{|}}\;; \text{ для } He^3 - \underset{p}{\overset{n}{|}}\;\underset{p}{|}\,.$$

Анализ данных конфигураций будет дан в следующем сообщении при рас смотрении структур радиоактивных ядер, и, как будет видно, их суще ствование не противоречит вышеприведенному основному выводу о том что для стабильных ядер существует четыре вида конфигураций внешни нуклонов:

$$|\,;\quad \underset{n}{|}\,;\quad \underset{n}{\overset{n}{|}}\,;\quad \underset{p}{\overset{n}{|}}\;\underset{n}{|}\,.$$

Чрезвычайно важным фактом можно считать то обстоятельство, что He является тем первым ядром, в котором образовалась сердцевина. Он рас положен в нулевой группе I большого периода с нуклонной формуло

$2\,\Big|\underset{p}{\overset{n}{|}}\Big|\,|$. Из этой формулы видно, что He^4 состоит только из сердцевины с двум

аполненными «протонными» ячейками. Данный факт определенно проливает свет на природу самих ядерных сил.

Тот общеизвестный в физике ядра факт, что насыщение ядерных сил получается, начиная с He^4, т. е. когда в ядре имеется не меньше четырех заимодействующих частиц, прекрасно согласуется с началом образования сердцевины. Следовательно, надо полагать, что в сердцевинах ядер пины любых двух «протонных» ячеек направлены в противоположные тороны $(\overset{n}{\underset{p}{\uparrow}}|\overset{n}{\underset{p}{\downarrow}}|)$, и каждая пара таких ячеек образует в сердцевине устойчивую комбинацию четырех нуклонов, т. е. фактически α-частицу о спином, равным нулю.

Скачкообразное изменение значений малых периодов на два протона см. таблицу) также служит указанием на существование α-частиц в ердцевинах ядер*.

Мы приходим к выводу, что сердцевины всех ядер представляют весьма тойкую систему из спаренных нейтронных пар и α-частиц, нуклоны которых расположены в двух спаренных «протонных» ячейках**.

Существование в сердцевинах ядер α-частиц одновременно позволяет ыражать значение малых периодов в таблице также и через числа этих -частиц.

Заполненность ячеек и равенство суммарного спина нулю являются характеристикой сердцевины любого ядра. Спины ядер поэтому должны основном определяться спинами внешних нуклонов. Таким образом все изотопы нулевой группы таблицы, не имея внешних нуклонов, должны иметь спины, равные нулю. Вследствие того положения, что ядра, принадлежащие ко II группе, имеют по два внешних нейтрона со спинами, направленными в противоположные стороны, они также, подобно изотопам нулевой группы, должны иметь спины, равные нулю.

Следовательно, существующее эмпирическое правило, не имеющее настоящее время исключений, о том, что все ядра с четными Z и четными A имеют спин нуль, получило вполне удовлетворительное объяснение.

Ядра I группы, имеющие по одному холостому внешнему нейтрону, естественно, должны иметь спин, равный $^1/_2$.

Наконец, изотопы III группы, как было показано выше, имеют три внешних нуклона, расположенных в двух ячейках; одна из них «протонная» ячейка содержит протон-нейтронную пару со спином единица, вторая — один холостой нейтрон со спином $^1/_2$. Спин этого холостого нейтрона может быть направлен или противоположно, или параллельно спинам двух нуклонов «протонной» ячейки. В первом случае спин ядер данной группы будет равняться $^1/_2$, во втором случае — $^3/_2$.

В самом деле, свыше 50% ядер, расположенных в III группе, для которых экспериментально измерены спины, имеют спин, равный $^1/_2$ или $^3/_2$. Так, например, стабильные ядра III группы:

$$Li^7,\ B^{11};\ Na^{23},\ Cl^{35},\ Cl^{37},\ K^{39},\ K^{41},\ Cu^{63},\ Ga^{69},$$
$$Ga^{71},\ As^{75},\ Br^{79},\ Br^{81},\ Tb^{159},\ Ir^{193} \text{ и } Au^{197}$$

имеют спин, равный $^3/_2$;

$$N^{15},\ F^{19},\ P^{31},\ Ag^{107},\ Ag^{109},\ Tu^{169},\ Ir^{191},\ Tl^{203} \text{ и } Tl^{205}$$

имеют спин, равный $^1/_2$.

---

* Представление о том, что α-частица содержится в ядре в готовом виде, получило удовлетворительное обоснование еще в 1929 г. при разработке количественной теории α-распада.

** Наше представление о строении сердцевины ядер совпадает в принципе с гипотезой Резерфорда [2], согласно которой ядро состоит из центральной группировки α-частиц, окруженной известным числом нейтральных частиц.

Лишь около 20 ядер третьей группы имеют спины, превышающие эти численные значения в пределах $^5/_2$—$^9/_2$.

Такое отклонение для нас является не понятным, но связано, вероятно, со специфическим состоянием сердцевины ядра. Мы можем, однако, до некоторой степени преодолеть последнюю трудность, допуская, что отдельные, единичные α-частицы сердцевины могут распариваться на две составные «протонные» ячейки таким способом, что протон-нейтронные пары приобретут параллельные спины, в сумме равные двум. Такое представление хотя и носит умозрительный характер, но если оно в какой-то степени правдоподобно, то тогда эти отклонения делаются доступными для понимания. Например, в случае ядер Sc^{54}, V^{51}, Co^{59}, Cs^{133} и др., если допустить, что происходит распаривание одной α-частицы сердцевины, то спины их будут равны $^7/_2$. Тогда в случае ядер Nb^{93}, In^{115} и Bi^{209}, имеющих спины, равные $^9/_2$, должно иметь место распаривание двух α-частиц сердцевины, а спин внешнего холостого нейтрона направлен противоположно спинам двух нуклонов внешней «протонной» ячейки.

Из 22 изотопов I группы таблицы, для которых экспериментально определены спины, 14 изотопов имеют, как и следовало ожидать, спины, равные $^1/_2$.

Отклонения и в этом случае мы можем объяснить распариванием соответствующего числа α-частиц сердцевины. Например, для ядер Be^9, X^{131}, Ba^{135}, Ba^{137}, Hg^{201}, имеющих спин равный $^3/_2$, можно допустить, что спин одного внешнего нейтрона ($I={}^1/_2$)направлен противоположно параллельным спинам двух протон-нейтронных пар сердцевины ($I=2$), которые должны возникать в результате распарирания одной α-частицы. Наоборот, в ядрах Zn^{67} и Yb^{173} со спинами, равными $^5/_2$, при наличии распаривания одной α-частицы, спин одного внешнего нейтрона должен быть направлен параллельно спинам двух протон-нейтронных пар.

Точно так же, если учесть, что внешними нуклонами ядер D^2, Li^6, B^{10} и N^{14} является протон - нейтронная пара, которая заведомо имеет спин единица, то совершенно естественно, что спины этих ядер равны единице.

Теперь дадим толкование другим известным основным фактам относительно стабильных ядер.

Основное свойство изотопов, состоящее в том, что ядра с четными Z многочисленнее ядер с нечетными Z, обусловлено периодически изменяющимся характером внешних нуклонов ядер, которые являются периодической функцией массового числа A. Вопрос о существовании в природе многих изобарных пар, для которых Z и A четны, и отсутствие изобар для ядер с нечетными A (за исключением нескольких ядер с $A = 113$, 115 и 123) рассматривается нами в следующем сообщении при анализе нестабильных ядер.

Из таблицы видно, что изотопы наибольшего содержания с четными Z весьма специфически распределены в соответствующих группах. В таблице они обозначены черными кружками. Все изотопы наибольшего содержания для четных Z расположены в нулевой или во второй группах. При этом бросается в глаза то обстоятельство, что вначале изотопы наибольшего содержания распределены в нулевой группе первых трех больших периодов. Исключение составляют лишь Ar^{40} и Ti^{48}. В последующих больших периодах все изотопы наибольшего содержания, за исключением Zr^{90}, Nd^{142} и Er^{166}, наоборот, расположены исключительно во второй группе. Такая своеобразность в распределении изотопов наибольшего содержания в таблице правильно согласуется с нашим представлением о структуре ядер.

Наиболее стойкими структурами, естественно, можно считать те, которые не имеют внешних нуклонов и состоят исключительно из сердцевины ядер. Такими структурами обладают изотопы нулевой группы, поэтому они и являются ядрами наибольшего содержания в первых трех больших периодах. Однако появление в сердцевине со второго большого периода нейтронных пар вызывает постепенное понижение стабильности структуры этого типа, так как появившиеся нейтроны сердцевины начинают стре-

иться занять свободные места дозволенной внешней «нейтронной» ячейки дер нулевой группы. Это стремление особенно ярко проявляется, когда исло нейтронов в сердцевине превышает четыре. Начиная с IV большого ериода, когда в сердцевинах ядер число нейтронов превышает четыре, изотопы наибольшего распространения распределяются уже во I группе. Следовательно, с появлением в сердцевине нейтронных пар груктура ядер II группы, у которых внешняя «нейтронная» ячейка заполнена двумя спаренными нейтронами, становится более стабильной, ем структура ядер нулевой группы.

Исключение в случае аргона и титана, для которых изотопами наибольшего содержания оказались ядра II группы Ar^{40} и Ti^{48}, следует отнети за счет неустойчивых партнеров. Как известно, Ar^{40} со временем ополнительно обогащается в результате K-захвата нестабильного K^{40} $K^{40} \xrightarrow{K} Ar^{40}$).

Естественно, что и Ti^{48} со временем, очевидно, обогащается в результате $\overline{\beta}$-распада Ca^{48}, продолжительность жизни которого, вероятно, весьма ольшая ${}_{20}Ca^{48} \xrightarrow{\overline{\beta}} {}_{21}Sc^{48} \xrightarrow{\overline{\beta}} {}_{22}Ti^{48}$. Наше указание о том, что Ca^{48} является естабильным изотопом ($\overline{\beta}$), будет подтверждено при рассмотрении радиоктивных ядер в следующем сообщении. Следовательно, в случае аргона титана максимально стабильными ядрами нужно считать изотопы нулеой группы Ar^{36} и Ti^{46}, являющиеся наибольшими по распространенности осле Ar^{40} и Ti^{48}.

Аналогичным образом должны рассматриваться также и исключения для Zr, Nd и Er, изотопы наибольшего содержания которых (Zr^{90}, Nd^{142} и Er^{166}) расположены в нулевой группе вместо второй.

В частности, обогащение со временем Zr^{90}, очевидно, происходило за счет радиоактивного ядра $Sr^{90}(\overline{\beta})$, которое в результате полного распада исчезло в природе:

$$ {}_{38}Sr^{90} \xrightarrow{\overline{\beta}} {}_{39}Y^{90} \xrightarrow{\overline{\beta}} {}_{40}Zr^{90}. $$

Указанием того, что ядро Sr^{90} существовало в природе, служит характер расположения его места в VII большом периоде. Как видно, во второй группе этого периода между стабильными ядрами Kr^{86} и Zr^{94} имеется свободная клетка для Sr^{90}.

Поэтому, в случае циркония в качестве наиболее стабильного ядра необходимо считать ядро Zr^{92}, расположенное во II группе и являющееся наибольшим по распространенности в природе после Zr^{90}.

По Рицлеру [13], аномально большую распространенность Nd^{142} необходимо отнести за счет распада ядра Sm^{146}, которое, подобно ядру Sm^{152}, излучало, очевидно, α-частицы, но с очень малой продолжительностью жизни. Такое допущение обосновано нарушением общего правила, которое заключается в том, что четные изотопы данного химического элемента всегда образуют ряд последовательных четных чисел без пропусков.

Исключение из этого правила составляют лишь ядра самария, где недостает массового числа 146 между 144 и 148. Поэтому в качестве наиболее стабильного ядра в случае неодимия необходимо считать ядро Nd^{144}, расположенное во II группе и являющееся наибольшим по распространенности в природе после Nd^{142}.

Выводы

1. Анализ материала, относящегося ко всем изотопам, в связи с данными о массовом числе A и об изотопном номере J показал, что если графически выразить число нуклонов, не связанных в пары нейтрон - протон (J_n и J_p) в зависимости от общего числа нейтронов ядра N таким

способом, чтобы точки для всех стабильных изотопов соединить сплошной линией по возрастанию массового числа A, то между значениями J и A существует явная периодичность.

2. Периодически изменяющиеся значения J нами связываются с понятием внешних нуклонов ядра и строением образованных ими слоев, т. е. повторяемостью конфигураций внешних нуклонов, число которых изменяется в пределах от нуля до трех.

3. Расшифровка семейства кривых в координатах $J - N$ позволила сделать определенный вывод о структуре ядер и составить периодическую таблицу стабильных изотопов, которая слагается из больших и малых периодов и четырех групп.

Москва

Поступила 19. VI. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. S. D. Bryden, Phys. Rev., 38, 1989, 1931.
2. E. Rutherford, Proc. Phys. Soc. (London), 39, 359, 1927.
3. L. Meitner, Festschrift d. Kaiser Wilhelm Gesellsch., 1921.
4. Е. Н. Гапон, Журн. общ. хим., 2, 837; 851; 862, 1932.
5. Е. Н. Гапон, Z. f. Phys., 84, 520, 1933.
6. Д. Д. Иваненко, Nature, 189, 798, 1932.
7. И. Е. Тамм, Phys. Z. Sowjetun., 10, 507, 1936; ДАН, 21, 106, 1938.
8. И. А. Вайсман, ДАН, 62, 211, 1948.
9. А. П. Знойко, ДАН, 68, 837; 1021, 1949.
10. Г. А. Бете и Р. Ф. Бечер, Физика ядра, ОНТИ, Москва, стр. 196, 1938.
11 М. А. Левитская, ДАН, 60, 45; 61, 55, 1948; 64, 61, 1949.
12. Э. С. Саркисов, Журн. физ. хим., 24, 487, 1950.
13. В. Рицлер, Введение в ядерную физику, ГИИЛ, 1948, стр. 220.

ТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ

Л. А. Николаев

Проблема связи между строением комплексного соединения и его ката-ической активностью представляет для экспериментального исследо-ия ряд трудностей. Прежде всего надлежит выбрать такие комплексы, орые в данной реакции были бы достаточно активны как катализаторы; ем важно найти условия, в которых их каталитическая деятельность можно меньше затушевывалась бы побочными реакциями с субстратом, ущими к необратимым изменениям и порче катализатора. Наконец, тральным пунктом задачи является подбор таких комплексных соеди-ий металла, с которыми можно было бы проследить влияние отдель-х конституционных изменений на величину каталитической актив-ти.

Надлежит установить основные структурные элементы комплекса, ивирующие каталитическую способность данного металлического иона. может способствовать выяснению связи строения и активности.

Металлы типа меди и железа и реакции окисления — восстановления браны потому, что для них решение указанной задачи может дать ование для более общих заключений. Металлы переходной группы, собенно медь и железо, играют существенную роль в биохимических ислительно-восстановительных процессах и функционируют там именно иде комплексных соединений.

Систематическое исследование вопроса о влиянии природы аддента каталитические свойства комплекса может облегчить решение ряда ач, касающихся сложноструктурных катализаторов и особенно металло-ержащих ферментов.

В ранних работах [1—3] я показал, что некоторые комплексы меди, содержащие нный азот, являются мощными каталазными катализаторами. В этой статье изла-тся результаты дальнейших исследований влияния природы аддента на активность ных комплексов.

Комплексы с аминами получаются уже при смешивании растворов солей меди с тыми аминами. Анион соли почти совершенно не сказывается на каталазной актив-ти комплексного катиона; мы проверили это на сульфатах, нитратах, хлоридах и татах. Для приготовления комплексов обычно употреблялся сульфат; в опытах олипептидами и полиуретами, где получение комплекса производится в щелочной де, лучшие результаты достигаются при использовании ацетата [4]. Избыток амина створе всегда сказывается на активности. Для того чтобы результаты были сравнимы, анавливалась концентрация избыточного амина, при которой комплекс проявлял высшую активность. Для некоторых соединений, вследствие их крайней неустой-ости, пришлось применять избыток амина и тем несколько подавлять их активность.

Более или менее детальному исследованию были подвергнуты каталитические свой-а комплексных соединений меди со следующими веществами, содержащими амин-э группу: аммиак*, метиламин*, этиламин*, бутиламин*, изобутиламин, амиламин, идин, пиколин, пиперидин, аминопиридин, диметиламин, триметиламин, диэтил-н, этилендиамин*, пропилендиамин*, диметилтриметилендиамин, диэтилпентамети-диамин, пентаметилендиамин*, тетраметилендиамин, гексаметилендиамин, эта-амин, диэтаноламин, триэтаноламин, фенилпропиламин, фенилэтиламин, гли-оль*, этиловый эфир гликоколя*, аланин*, бета-аминовалериановая кислота*, урет*, аспарагин, диглицилглицин*, триглицилглицин*, формилглицин, биуре-ые комплексы с пептонами, желатиной*, альбумином*, казеином, комплексы*

* Каталитическая активность комплексов с этими соединениями описывалась вышеуказанных статьях.

с инсулином, адсорбционные комплексы медь-гистидин-инсулин* и, кроме того ряд комплексов с кислородсодержащими соединениями, оксикислотами и др. Формулы аминных соединений меди, устойчивых в водном растворе, как правило, соответствуют координационному числу 4 и в большинстве случаев известны. Изменения, происходящие в составе комплекса с изменением концентрации аддепда, подробно обсуждены при рассмотрении связи числа атомов азота в координационной сфере и каталазной активности. В большинстве случаев препараты медных комплексов с аминами были выделены в кристаллическом состоянии; исключение составляют комплексы с гексаметилендиамином, полиуретами, белками, диэтиламинометилпентаметилендиамином и некоторые неустойчивые соединения не вполне определенного состава, отмеченные в конце статьи. Последующее растворение кристаллических соединений в растворе, содержащем избыток аддепда, обычно дает растворы точно такой же активности, как и у первоначального продукта.

В цитированных работах описан подробно метод измерения активности (обычно газометрический или перманганатометрический). Мы приведем сначала данные, более детально характеризующие простые амины, а затем перейдем к сложным аддендам, не упоминавшимся в ранних работах.

Метиламин

Метиламин образует каталазно активный комплекс; для того чтобы он был устойчив, приходится добавлять к раствору некоторый избыток амина, что, тем не менее, не полностью устраняет разложение. Количество метиламина в большинстве опытов отвечало 2 см^3 чистого амина на 62 см^3 общего объема реакционной смеси. Уменьшение этого количества до 1 см^3 повышает начальную скорость приблизительно на 15%, но разложение комплекса перекисью при этом столь значительно, что измерения делаются совершенно ненадежными.

Зависимость скорости реакции от концентрации перекиси выражается прямой; эта прямая, однако, не проходит через начало координат. Другими словами, переход от слабых к более концентрированным растворам вызывает прогрессирующее падение активности; в результате кривая приобретает изгиб и тангенс угла наклона к оси абсцисс уменьшается. Это также есть следствие возрастающего разложения катализатора. Для линейного участка кривой, начиная с концентрации перекиси 0,01 N и выше, зависимость скорости от концентрации перекиси удовлетворительно передается уравнением:

$$v = 2\cdot 10^3\cdot c_{H_2O_2},$$

где v выражено в молях перекиси, разложенной одним грамматомом меди в литре раствора при 18° в течение первой минуты. Так, для 0,1 N раствора имеем фактическую начальную скорость: $v = 2\cdot 10^3\cdot 5\cdot 10^{-2} = 100$. Экстраполяция к начальному моменту увеличивает эту величину приблизительно в 1,6 раза. Таким образом наиболее вероятная величина активности метиламинового комплекса выражается числом 160 молекул перекиси на один атом меди в минуту, что примерно в 6—7 раз меньше активности аммиаката. Несомненно метилирование понижает и активность и устойчивость комплекса.

В дальнейшем изложении мы сосредоточим особое внимание на связи между природой аддендов и активностью комплекса, уделяя меньше места обзору довольно однообразных кинетических закономерностей.

Этиламин

Активность комплекса с этиламином значительно меньше, чем у метиламинового. Этот комплекс вполне устойчив и при избытке амина в растворе (1 см^3 на 60 см^3 раствора) не обнаруживает и признаков разложения. Активность этиламинового комплекса составляет всего 31,5 (при 7° С

* См. сноску на стр. 931.

Бутиламин

Замечательно, что активность этого комплекса в тех же условиях выше ктивности этиламинового соединения и выражается числом 60.

Таким образом, если пониженную активность метиламинового комплекса равнительно с аммиакатом связывать со стерическими препятствиями, придется признать, что нарастание массы углеводородного радикала оответствует усилению действия другого специфического фактора, который у бутиламина уже превалирует над стерическим.

Амиламин

Эта закономерность подтверждается и на комплексе с амиламином, ктивность которого достигает уже 150; комплекс непрочен и легко отщепяет амин, образуя белую эмульсию.

Изобутиламин

Активность изобутиламинового комплекса не превышает 46% активности бутиламинового. Здесь структурный фактор проявляется очень тчетливо.

Диметиламин

При смешивании раствора ацетата меди (концентрация 0,6 мг меди/см^3) 23% раствором амина получается комплекс желтоватого цвета. В растворе, содержащем небольшой избыток амина, он устойчив к действию растворов перекиси водорода. Активность в начальный период около единицы; через 3 мин. она равна двум. Такой ход кривой указывает на медленное формирование промежуточного продукта. Здесь наблюдается с еще большей ясностью то же явление, которое мы описали у аммиакатов. Однако в данном случае большая устойчивость и меньшая активность промежуточного продукта позволили нам подробнее его изучить. По мере образования промежуточного продукта одновременно с подъемом кинетической кривой цвет раствора изменяется и делается красно-фиолетовым; эта окраска исчезает после разложения всей перекиси. Мы приготовили концентрированный раствор ацетата меди (без подкисления, так что жидкость содержала взвесь основных солей). После охлаждения до 0° к раствору был прибавлен трехкратный объем 23% раствора диметиламина. Образовался желто-коричневый раствор. В этот раствор был влит концентрированный (15%) холодный раствор перекиси водорода, и вся смесь охлаждена до −8°. Получился темнофиолетовый раствор, застывший затем в чернофиолетовые кристаллы. Часть кристаллов была перенесена в газометрический аппарат, где при температуре 10° началось быстрое разложение перекиси водорода, причем цвет раствора все время оставался краснофиолетовым. После того как выделилось 50 см^3 кислорода, цвет раствора начал быстро меняться. С момента изменения цвета до полного прекращения выделения кислорода было выделено еще 6 см^3 кислорода, после чего реакция сразу прекратилась, и раствор стал желто-зеленым. Благодаря различию в окрасках и прочности отдельных видов комплексов с диметиламином на их примере можно ясно проследить ряд интересных превращений, о которых мы уже упоминали при обзоре других аминокомплексов. Цвет комплекса меди с диметиламином в растворе, содержащем избыток амина, желтоватый; если в раствор добавить воды, то цвет комплекса медленно переходит в синий. Это цвет аквокомплекса. Таким образом, в этих условиях свободные места в координационной сфере занимают молекулы воды, тогда как при избытке амина в растворе они заняты лабильно связанными молекулами амина. Чем больше амина, тем более «прочно закрыт» комплекс и тем ниже его активность. При введении в рас-

твор такого комплекса перекиси водорода происходит вытеснение лабильно связанных молекул амина молекулами перекиси и образуется промежуточный комплекс, красно-фиолетового цвета. Начинается каталитический распад перекиси, с окончанием которого цвет раствора быстро делается зеленым. Это значит, что на место молекул перекиси вошли частично молекулы воды (синий комплекс), частично молекулы амина (желтый комплекс).

Спустя 10—12 час., раствор делается синим вследствие полного перехода комплекса в аквоформу. Внимательное кинетическое исследование хода выделения кислорода до момента, когда цвет начинает меняться и во время изменения, проведенное нами в более разбавленных (чем выше было описано) растворах перекиси (3,4%), позволило обнаружить еще одну интересную и важную особенность кинетики этой реакции. Именно: в момент, когда распад перекиси в растворе закончен и начинается распад самого комплекса (сопровождающийся ясным изменением цвета), скорость распада сильно возрастает; кинетическая кривая обнаруживает резкий излом. Кинетическое толкование этих явлений предполагается дать в другой статье, посвященной собственно механизму каталазного действия аминных комплексов меди.

Триметиламин

Комплекс с триметиламином очень неустойчив и может быть изучен лишь в растворах, содержащих большой избыток амина. Его активность равна единице при 12°. Значительное увеличение избытка амина приводит почти к полной инактивации.

Принимая во внимание сложную конфигурацию этого комплекса, надо полагать, что роль стерических препятствий здесь очень велика, и активность комплекса не может быть большой.

Диэтиламин

Комплекс был получен из ацетата меди и 50% водного раствора амина. Если измерять скорость разложения перекиси в течение первых 5 мин., то активность комплекса оказывается равной трем. Однако на 7-й минуте скорость разложения перекиси возрастает и активность комплекса между 8 и 10-й минутами равна уже 15 (при 12°). Это явление того же характера, что и описанное нами для диметиламина. Оно связано с медленным образованием промежуточного соединения — комплекс-перекись водорода. Скорость образования этого соединения, значительная у аммиаката (но все же измеримая), делается меньше у диметиламина и еще более уменьшается у диэтиламина. Сложная структура этого последнего комплекса задерживает «внедрение» молекул перекиси в координационную сферу иона меди.

Замещенные амины. Этаноламин

Комплекс с этаноламином очень устойчивый, обладает крайне слабой каталазной активностью, равной (в тех же единицах) 2,0. Этот факт показывает, что одного только введения гидроксильной группы в углеводородный радикал амина достаточно для понижения каталазной активности более чем в 15 раз.

Диэтаноламин и триэтаноламин

С увеличением числа этанольных групп увеличивается активность медных комплексов. Диэтаноламин образует очень прочный комплекс, не изменяющийся в 0,05 и 0,1 N растворах перекиси водорода; его активность равна 2,7.

Активность триэтаноламинного комплекса равна 12. Это значит, что увеличение числа слабо активирующих групп в составе протогена спо-

› компенсировать понижение активности, вызванное специфическим ктурным фактором. Весьма вероятно, что мы здесь имеем дело с по-энной активностью триэтиламинового комплекса, которая могла быть довольно значительной, если бы этот комплекс сохранял альность в растворах перекиси водорода.

ведение гидроксилов в диэтиламин также должно снижать активность, это было с этиламином: и на самом деле, активность падает прибли-льно в 5 раз. Следовательно, возрастание активности в ряду этанол-ов (моно-ди-триэтаноламин) объясняется тем обстоятельством, что ктивирующее действие гидроксила ослабляется по мере увеличения а замещающих групп у азота. Иными словами, введение второго этила жает активность в меньшей степени, чем введение гидроксила в этил-.

Альфа-метилгидроксиламин

дает непрочный. но активный комплекс. При 8° активность равна 50; 16° около 80. Сравнение этих данных с данными для метиламина по-вает, что замена метила метоксилом понижает активность примерно а раза. С дезактивирующим действием атома кислорода мы уже встре-сь.

Бензиламин

Так как мы уже имеем сведения о том, что введение метила к угле- в метиламине, т. е. переход к этиламину, соответствует сильному па-ю активности, то, очевидно, представляет интерес выяснить, каково т влияние фенильной группы в тех же условиях. Комплекс с бен-амином, исследованный нами, показал (при 17°) активность, равную 63. Это значит, что в этом случае введение фенила вместо метила, несмотря очевидное увеличение стерических препятствий, оказывает несо-нное активирующее действие — активность сравнительно с этилами- возрастает в 2 раза. При действии 0,1 *N* раствора перекиси водорода плекс медленно разлагается, образуя белую эмульсию.

Фенилпропиламин

Активность этого комплекса больше предыдущего приблизительно на 5 и равна 90.

Метилбензиламин

Активность медного комплекса с этим амином равна 31,5; активность, им образом, равна активности этиламинового комплекса. Введение ила в альфа-положение к аминогруппе, следовательно, не вызывает ивирующего эффекта.

Сравнительное действие алифатического радикала в такой структуре ет рассмотрено ниже.

Диамины. Этилендиамин

Комплексное соединение с этилендиамином, получаемое при добавле- этилендиамина к раствору сульфата меди в виде светлосиней кристал-еской муки, имеет состав:

$$CuSO_4 \cdot 3C_2H_4(NH_2)_2.$$

Соединение, растворимое в воде, получается упариванием раствора ьфата меди и этилендиамина и соответствует формуле:

$$CuSO_4 \cdot C_2H_4(NH_2)_2 \cdot 3H_2O.$$

Замечательна бóльшая разница в активностях твердого порошкооб-зного соединения и гомогенного раствора. Активность растворимого мплекса мала; она равна (в тех же единицах) 5,0. Активность осадка

трудно точно оценить из-за отсутствия данных о степени его дисперснос
однако эта активность, по крайней мере, в 9—10 раз больше активн
растворимого соединения. Сильная активность в этом случае соотве
вует большому числу координационно связанных атомов азота, при
на поверхности твердой фазы условия не благоприятствуют образова
мало активных «закрытых» комплексов. По существу это есть случай адс
ционной автоактивации, когда активирующий носитель состоит из того
вещества, что адсорбированный слой*.

Малая активность гомогенного раствора показывает, что замыка
пятичленного цикла, т. е. образование в координационной сфере стр
турного элемента

$$\begin{array}{l} CH_2 - NH_2 \\ \,| \qquad\qquad \searrow Cu \\ CH_2 - NH_2 \nearrow \end{array}$$

наряду с малым числом атомов азота в координационной сфере соот
ствует уменьшению каталазной активности.

Триметилендиамин

Активность комплекса с триметилендиамином, напротив, оказал
очень высокой. В 0,1 N растворе перекиси она равна 91. Зависимость с
рости от концентрации перекиси показана для большого интервала к
центраций. Как видно, на кинетической кривой имеется ясно выражен
линейный участок от $10 \cdot 10^{-2}$ N до $25 \cdot 10^{-2} N$.

Диметилтриметилендиамин $(CH_3)_2N - (CH_2)_3 - NH_2$

Это соединение интересно тем, что оно содержит дважды замещен
аминную группу и дает таким образом возможность оценить влияние за
стителей при одном из атомов азота в диаминах.

Комплексы, содержащие этот амин, оказались весьма активными, од
ко они претерпевают заметное разложение в растворах перекиси водо
да. По величинам начальных скоростей можно составить представле
о величине каталитического эффекта. Большие концентрации перек
применять нецелесообразно вследствие усиления распада катализато
Удобная температура для опытов — порядка 8—12°.

Газометрический метод исследования мало пригоден для этого сое
нения, так как жидкость в колбе шюттель-аппарата сильно пенится. М
тод титрования перманганатом дает вполне удовлетворительные резу
таты. Активность комплекса с диметилтриметилендиамином при тем
ратуре 11° равна приблизительно 720 (!) и таким образом уже превыш
активность аммиакатов (при тех же условиях). Триметилендиаминов
цикл в медных комплексах чрезвычайно легко активируется. Сам по с
структурный элемент

$$\begin{array}{l} (CH_3)_2N - CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad \searrow CH_2 \\ \qquad NH_2 - CH_2 \nearrow \end{array}$$

несомненно, должен быть отнесен к числу сильнейших активаторо

---

* Нечто подобное наблюдалось на ртутных соединениях в реакции Кучер
[5].

** Значение именно триметиленового цикла подчеркивается тем фактом, что ам
$NH_2 \cdot CH_2 \cdot CH(NH_2) \cdot CH_3$ дает прочный комплекс с меньшей активностью, равн
по нашим данным, 64. Сравнение с этилендиамином позволяет заключить, что компл
с этим последним может активироваться при метилировании.

лазной функции иона меди. Он, однако, не способен давать устойчивые йствию перекиси водорода комплексы.

Диэтилтриметилендиамин

Замена в предыдущем амине метила на этил, т. е. использование в каве адденда диэтилтриметилендиамина, снижает активность. Активь непрочного к действию перекиси медного комплекса равна в 0,1 N воре всего 40 (12° С). Активирующее действие именно метила вырисоается довольно отчетливо.

Диэтиламинометилпентаметилендиамин

Этот амин образует столь лабильный комплекс, что при измерениях рости даже экстраполяция к начальному моменту не дает удовлетвоэльных результатов.

Полиметилены

Тетраметилендиамин и пентаметилендиамин вообще с трудом образуют плексы; с кобальтом соответствующие соединения, как показал Вер [6], совсем не образуются. Это связано с малой стойкостью циклов, ержащих 7 и более звеньев. Характерные отличия полиметилендиаминов отношению к солям никеля были отмечены Л. А. Чугаевым [7]. Тетраентаметилендиамины в наших опытах давали с ацетатом меди очень тойкие комплексы, малая активность которых наводила на мысль о том, они построены иначе, чем триметиленовое соединение, т. е. без замыния цикла. Тот же эффект наблюдался и с гексаметилендиамином. иду малой прочности этих комплексов было бы неосторожным давать ичественную характеристику их активности. Для гексаметилендиамина тивность, повидимому, лежит около 25.

2-аминогептан $CH_3—CH(NH_2).C_5H_{11}$

Этот амин дает комплекс, обнаруживший очень большую активность. о активность равна 180 (18°). Комплекс непрочен, но добавлением неьшого избытка амина удается создать условия, в которых начальные орости вполне удобоизмеримы.

Нельзя не дооценивать той ясно ощущаемой закономерности, в силу торой каждый раз, когда удачный подбор адденда дает в наши руки высокоактивный (каталазно) медный комплекс, этот комплекс оказывается прочным и разлагается перекисью даже в сравнительно слабых расорах. Если мы примем во внимание. что хотя каталаза (т. е. соединение леза) тоже разлагается уже 0,1 N перекисью, но это разложение сооттствует активности 10^5 молекул H_2O_2/сек., то станет ясным, что склонсть к необратимым изменениям под влиянием субстрата возрастает мбатно с активностью у соединений обоих металлов. Однако у меди зложение комплексов делается катастрофическим при таких значениях тивности, которые далеко отстоят от соответствующих значений у сошнений железа.

Мы продолжим теперь дальнейший обзор каталазно активных комплеов меди.

Пиридин и пиперидин

Ион меди образует с пиридином целый ряд комплексов, в которых колиэство пиридина на один атом меди изменяется в довольно широких преэлах. Известны следующие медиопиридиновые комплексы:

$$CuPy_2Cl_2, \quad CuPy_3Cl, \quad CuPy_6Cl,$$

$$CuPy_4(NO_3)_2, \quad CuPy_3(NO_3)_2, \quad CuPy_2(NO_3)_2, \quad CuPy_4SO_4, \quad CuPySO_4.$$

Мы приготовили комплекс, содержащий четыре молекулы пириди на атом меди. Кристаллический препарат употреблялся для опытов с д бавлением некоторого избытка пиридина. Комплексы с пиридином, к мы установили, очень легко переходят в аммиакаты при добавлении раствору даже малых количеств аммиака. Это обнаруживается по появл нию в таких смесях высокой каталазной активности, свойственной амми катам. С другой стороны, большие размеры молекулы пиридина увелич вают стерические препятствия в реакционной сфере комплекса.

В соответствии с этим мы наблюдаем быстрое падение активности ком лексов при увеличении в растворе концентрации пиридина.

Комплекс неустойчив и под действием перекиси водорода разлагаетс если не добавить в раствор некоторого избытка амина. Продукты разл жения и здесь состоят из перекиси меди.

При температурах около 40° в концентрированных растворах (1—2 перекиси водорода делается заметным окисление и самого пиридина. З висимость активности комплекса от температуры будет рассмотрена другой работе; мы отметим здесь только, что при понижении температу активность сначала убывает слабо, а затем, при температуре 10° набл дается довольно резкое снижение активности.

Это явление, как мы ранее отмечали, носит общий характер и свойс венно, в различной степени, всем аминным комплексам меди. Активнос пиридинового комплекса, таким образом, сильно зависит от целого ря факторов, и ее трудно выразить одним числом; в среднем эту активнос можно принять равной 70—80 молекулам перекиси на атом меди, т. она ниже, чем активность аммиакатов.

Пиридиновый комплекс интересен еще и в том отношении, что пром жуточное соединение, которое он образует с перекисью водорода, удало выделить при сильном охлаждении. Если чистый кристаллический преп рат меднопиридинового соединения ($CuPy_4SO_4$) растворить в малом кол честве воды и, охладив раствор в смеси снега с солью до начала выделени кристаллов льда, смешать с 15% раствором перекиси водорода, охлажде ным до нуля, то каталазный процесс идет довольно медленно. Смесь ско замерзает, образуя наряду с кристаллами льда светлофиолетовые кр сталлы промежуточного соединения. Их не удалось полностью отдели от примесей; при температуре —2,5° они разлагаются с выделением ки лорода и вся масса принимает обычную светлосинюю окраску.

Характерно, что цвет этого промежуточного комплекса тот же, что цвет промежуточного соединения перекиси водорода с меднодиметилам новым комплексом.

Перейдем теперь к пиперидиновому комплексу. Активность этого ко плекса удалось изучить лишь при 8°; она составляет всего около 1, сопоставление с активностью пиридинового комплекса при этой же те пературе, показывает, что переход от пиридина к пиперидину соотв ствует падению активности примерно в 50 раз.

Пиколин

Комплекс с пиколином еще менее устойчив к действию перекиси вод рода, чем пиридиновое соединение. Активность его, экстраполированн к начальному моменту, равна 10 (18°).

Циклогексиламин

Активность комплекса с циклогексиламином довольно велика и с ставляет при 18° 90 моль/атом меди. Этот результат следует сопостави с данными для анилина; однако хотя анилин и образует с медью ком лексное соединение, но при действии на него растворов перекиси ок сление направляется на адденды — анилин быстро окисляется сам. П

ом нельзя заметить никакого каталазного эффекта. Ядро циклогексил-
мина есть, несомненно, активирующий структурный элемент.

Аминопиридин

Комплекс получается легко, но действие перекиси водорода направляет-
на аддену и приводит к окислительному распаду комплекса (перокси-
зное действие иона меди).

Отдельные представители других классов аминов—пуриновые производные

Кофеин и теофиллин образуют с ацетатом меди в щелочной среде ком
ексы синего цвета, содержащие четыре молекулы пуринового произ
дного на атом меди. Активность теофиллинового соединения равна 6,3
Кофеин дает менее стойкий и менее активный комплекс; активность равна
тырем. Пурины следует причислить к слабо активируемым структурам.
адо иметь в виду, что в обоих комплексах адденды подвергаются силь-
му окислению во время каталазной реакции. Поэтому абсолютные ве-
чины активностей не в полной мере характеризуют первоначально взя-
е вещества.

Тиомочевина

Хорошо известные комплексы меди с тиомочевиной оказались прак-
чески неактивными.

Комплексные соединения меди, не содержащие азота

При добавлении раствора солей меди (сульфата, ацетата или хлорида)
концентрированному раствору щелочи (10% NaOH в наших опытах)
лучаются, как известно, синие куприты, где координационное число
ди имеет обычное значение, равное четырем:

$$Na_2Cu(OH)_4.$$

Эти растворы обладают каталазной активностью, но легко распадаются,
разуя коричневый золь перекиси меди. В этом случае мы имеем дело
каталазно активным анионом. Устойчивость самой перекиси водорода
сильно щелочных растворах настолько понижена, что трудно сравни-
ть активность купритов с активностью аминных комплексов. Разбав-
ние раствора ведет к немедленному разложению куприта; вода разрушает
приты гораздо сильнее, чем аминные комплексы. Несомненно, однако,
о активность купритов гораздо меньше таковой аминных комплексов.
Нами были исследованы также комплексные соединения меди с винной
щавелевой кислотами; оба соединения по отношению к 0,05 N перекиси:
течение 1 часа наблюдения не показали вовсе каталазной активности.
ксалат получается в виде осадка при добавлении оксалата натрия к суль-
ту меди и имеет состав $CuC_2O_4 \cdot H_2O$. Соединение, получаемое добавле-
ем щелочи к смеси винной кислоты и соли меди, содержит, повидимому,
е молекулы кислоты на атом меди, хотя строение этих комплексов нельзя
итать окончательно выясненным.
Для наших целей существенно то, что наличие в координационной сфере
на кислородных атомов есть фактор, понижающий каталазную актив-
сть. Неактивными оказались также комплексы меди с глицерином, ман-
том и очень малую активность обнаружил ацетат меди.
Все эти данные относятся к тем условиям, в которых обычно исследо-
лись активные комплексы, т. е. к концентрациям порядка 1 мг меди на
—100 см³ раствора, содержащего 0,1—0,2 N перекиси водорода при тем-
ратуре от 12 до 25°.

Выводы

Изучена и описана зависимость между каталазной активностью и природой адденда у комплексных соединений меди с метиламином, этиламином, бутиламином, амиламином, изобутиламином, диметиламином, триметиламином, диэтиламином, этаноламинами, метилгидроксиламином бензиламином, фенилпропиламином, метилбензиламином, этилендиамином, триметилендиамином, диметилтриметилендиамином, диэтилтриметилендиамином, полиметилендиамином, аминогептаном, пиридином, пиперидином, пиколином, циклогексиламином, тиомочевиной, пуриновыми производными и некоторыми не содержащими азота соединениями.

Отмечено, что рост активности сопровождается у медных комплексов падением устойчивости к действию растворов перекиси водорода.

Московский институт инженеров транспорта имени И. В. Сталина

Поступила 4.VII.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Николаев, Вестн. Моск. гос. ун-та, № 2, 105, 1946.
2. Л. А. Николаев, Вестн. Моск. гос. ун-та, № 1, 70, 1947.
3. Л. А. Николаев и Н. И. Кобозев, Журн. физ. химии, 19, 323, 1945.
4. Л. А. Николаев, Вестн. Моск. гос. ун-та, № 10, 169, 1948.
5. И. Н. Шляпентох, Г. А. Поспелова, Н. И. Кобозев, Л. А. Николаев, Журн. физ. химии, 21, 65, 1947.
6. А. Вернер, Новые воззрения в области неорг., химии, 1936, стр. 33.
7. Л. А. Чугаев, Ber., 39, 3197, 1906.

О СВЯЗИ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КТИВНОСТЬЮ У НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Л. А. Николаев

В течение геологических эпох происходила смена форм не только расте-й и животных, но также и молекул, осуществлявших жизненные циклы живой материи.

Созданные ходом эволюции в течение долгого времени активные груп-ı металлосодержащих катализаторов изумляют однообразием строения. хлорофилла, катализирующего фотосинтез, у гемоглобина, у каталазы, роксидазы, гемоцианина, выполняющих совершенно другие и вполне ецифические функции, необходимым элементом активной группы яв-ется протопорфириновое ядро. Это обстоятельство наводит на мысль о це-сообразности выяснения общих закономерностей, касающихся связи роения и каталитической активности комплексных соединений. Решение ких вопросов, хотя бы для частного случая, было бы полезно, во-первых, тому, что оно дало бы материал для исследования основной проблемы тализа — рационального подбора катализатора для заданной реакции; -вторых, оно приблизило бы нас к пониманию механизма биохимиче-их процессов, и, наконец, оно, быть может, осветило бы пути генезиса иологически активных структур.

Ввиду того что отношения величин каталитической активности сво-дного металлического иона и того же иона в составе фермента часто леет порядок величины 10^{-5}—10^{-6}, особый интерес приобретает изучение эталлических комплексов, обладающих промежуточными значениями ктивности.

Однообразие, которое мы наблюдаем в строении активных групп раз-ичных металлосодержащих ферментов, неизменное наличие в них пор-фриновых циклов, не имеет никакого объяснения. Поэтому нами были редприняты поиски катализаторов «модельного» типа, на примере кото-ых можно проследить особенности, связанные с проявлением высокой аталитической активности.

В ряде работ [1, 2, 3], я изложил результаты исследования каталаз-ой и оксидазной активности комплексных соединений меди и железа. далось установить, что аминные комплексы меди являются очень актив-ыми каталазными катализаторами и представляют собой поэтому благо-арный материал для изучения вышеупомянутых проблем.

Сравнение каталазной активности различных медных комплексов преж-е всего показало, что активность в сильнейшей степени зависит от природы аденда.

Была изучена каталитическая активность комплексных соединений еди с аминами (первичными и вторичными), замещенными аминами, амино-ислотами, амидами кислот, ароматическими аминами, диаминами, етероциклами ряда пиридина, пептидами, биуретом, триуретом, неко-орыми белками и т. п.

При надлежащем выборе аденда удавалось повысить активность иона еди в 10^6 раз; следовательно, в найденных моделях структурный фактор зменяет активность иона в такой же мере, в какой это наблюдается у ме-аллосодержащих ферментов.

Далее, была изучена оксидазная функция медных комплексов, затем

каталазная и оксидазная активность некоторых комплексов железа и, наконец, каталазная активность комплексных соединений кобальта, цинка, кадмия и серебра.

К настоящему времени мы располагаем рядом новых данных относительно каталитической активности комплексных соединений, позволяющих сделать некоторые общие заключения.

Рассмотрим сначала особенности строения аддендов, влияющие на каталазную активность соединений меди. Каталазная активность в приведенных ниже таблицах выражена в молях перекиси водорода, разложенных одним грамматомом меди в 0,1 N раствора перекиси в течени первой минуты после начала реакции (при 18°С). Кинетические кривые имеют, как правило, линейный вид; в тех случаях, когда это услови не строго соблюдается, начальная скорость получена экстраполированием кривой зависимости скорости от времени к начальному момент ($t = 0$).

В ряду первичных аминов парафинового ряда, нормального строения метиламин дает комплекс, активность которого равна 160. Однако при сопоставлении активностей, соответствующих другим аминам этого ряда получается картина конкуренции двух факторов: активирующего действия, которое производит наращивание углеродной цепи, и угнетающего действия, обусловленного ростом стерических препятствий. Поэтому снижение активности, вызванное заменой метила на этил, компенсируется почти полностью у амиламина (см. табл. 1).

Таблица 1

Адденд : Первичные амины

Название	Каталитическая активность
Метиламин	160
Этиламин	31,5
Бутиламин	60
Амиламин	150

По аналогичным причинам и разветвление цепи у изобутиламина приводит к резкому снижению активности. Если сравнить активности комплексных соединений, содержащих в качестве аддендов следующие амины

$C_6H_5 - CH_2 - NH_2$	63
$CH_3 - CH_2 - NH_2$	31,5
$C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$	90
$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$	60

то делается ясным, что замещение метила на фенил приводит к активации. Вместе с тем очевидно, что с ростом длины цепи, т. е. выходом части молекулы адденда далеко за пределы первой координационной сферы, относительная роль цепи как стерического фактора уменьшается; амиламин имеет активность, почти равную активности метиламина (160 и 150).

Нет оснований полагать что активность просто пропорциональна длине цепи. Опыты с некоторыми высокомолекулярными аминами, дающими правда, очень неустойчивые комплексы, скорее заставляют думать, что существует определенная оптимальная длина цепи, с превышением которой активность начинает опять уменьшаться.

Увеличение числа замещающих групп в аминах приводит к своеобразным результатам. Диметиламин дает слабоактивный комплекс, медленно реагирующий с перекисью водорода, так что легко удается наблюдать промежуточные продукты.

Активность этого комплекса равна двум; следовательно, появление в комплексе около иона меди восьми метильных радикалов настолько затрудняет реакцию, что активность снижается в 80 раз.

Относительный эффект замещения у этиламина гораздо слабее: активность диэтиламинового соединения равна 15 (т. е. имеем снижение лишь в два раза сравнительно с этиламином). Здесь уже имеются значительные стерические препятствия, обуславливающие пятикратное по сравнению с метиламином понижение активности.

Переходя к этаноламинам, мы встречаемся с общим понижением активности, связанным с появлением атомов кислорода в координационной цепи. Активности этаноламина и диэтаноламина близки и равны соответственно 2,0 и 2,7.

Однако триэтаноламиновый комплекс дает значительно большую активность (приблизительно 12). Эта группировка, повидимому, является специфической.

Роль кислорода в координационной сфере в наиболее чистом виде выясняется сравнением активностей метиламина (160) и альфаметилгидроксиламина (80). Если уменьшить число атомов азота в координационной сфере, перейдя, например, к внутрикомплексным соединениям, образуемым аминокислотами, то падение активности делается очень резким. Табл. 2 дает представление о степени снижения активности в этих случаях.

Таблица 2

Роль кислорода в координационной сфере комплексного иона

Название	Каталитическая активность
Метиламин	160
α-Метилгидроксиламин	80
Аланин	0,001
β-Аминомасляная кислота	2,5
β-Аминовалериановая кислота	0,7

Важнейшим источником активации является образование циклов, включающих ион-комплексообразователь. Здесь, как и в других случаях, наивысшая активность достигается тогда, когда прочность цикла делается наименьшей. Переход от этилендиамина к триметилендиамину соответствует увеличению активности почти в 20 раз, и еще в 8 раз возрастает активность при введении метилов (но не этилов) к азоту. В диметилтриметилендиамине мы имеем сильнейший активатор каталазной функции. Активность его медного комплекса превышает активность аммиакатов. Вместе с тем это — комплекс нестойкий и легко разлагается перекисью водорода, если не добавить в раствор некоторого избытка амина.

Дальнейшее удлинение метиленовой цепи сильно снижает активность. Соответствующие комплексы (например, с гексаметилендиамином) не содержат циклических группировок (см. табл. 3).

Таблица 3

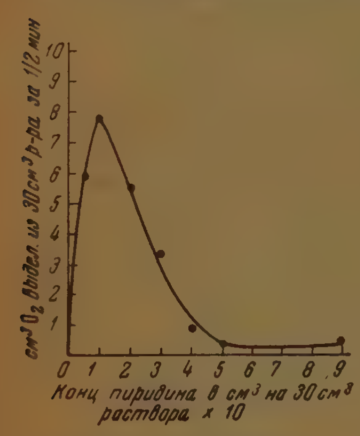
Адденд: Диамины

Название	Каталитическая активность
Этилендиамин	5,0
Триметилендиамин	91,0
Диметилтриметилендиамин	800
Гексаметилендиамин	25

Пиридин дает активный комплекс, очень чувствительный к избытку пиридина, т. е. легко «закрывающийся» (см. рисунок). Его активность равна 80. Введение метила — переход к пиколину — снижает активность в 8 раз.

Переход к пиперидину соответствует падению активности почти в 70 раз. Чувствительность активного соединения к структурным изменениям здесь определенным образом локализована. Особенно чувствительной точкой является аминный азот, воздействием на который мы в наших «модельных» катализаторах можем очень сильно изменять активность комплекса.

Возможно, что эту формулировку надлежит расширить в том смысле, что все изменения, происходящие внутри координационной сферы комплекса в непосредственной близости к центральному иону, сильно отражаются на активности. Таково, например, действие атома водорода в пиридиновом комплексе; введение атома водорода снижает активность пиридинового соединения приблизительно в 80 раз.



Зависимость активности меднопиридинового комплекса от концентрации пиридина $[Cu^{\cdot\cdot}]$ = 0,055 мг / 30 см³ $[H_2O_2] = 0{,}1N$

Можно полагать, что реакция распада перекиси водорода совершается по рекомбинационному механизму, именно в том реакционном пространстве, которое соответствует первой координационной сфере, и поэтому все факторы, затрагивающие состояние этой сферы, сильно влияют на активность. Однако, помимо этого, следует обратить внимание на существование особых высокоактивных структур из таких совокупностей атомов, которые, конечно, нельзя разместить в непосредственной близости к иону металла. К таким структурам относятся прежде всего комплексы, образуемые диаминами и биуретом.

Исследованный нами комплекс с биуретом (амид аллофановой кислоты) показал активность, превосходящую все измеренные нами активности до сих пор; она лежит около 1000. Комплекс очень непрочен, а избыток биурета в растворе снижает активность. Во всяком случае группа

$$HN\begin{matrix} \diagup CO-NH_2 \\ \diagdown CO-NH_2 \end{matrix}$$

должна быть признана наиболее мощным каталазным активатором иона меди. Но переход к триурету уже вызывает падение активности [1].

Эти активные структуры обладают тем характерным свойством, что введение в них каких-либо заместителей способно сразу очень резко изменить величину активности. Так, в диаминах включение метиленовой группы увеличивает активность в 18 раз, а метилирование при азоте — еще в 10 раз.

Среди биологически важных веществ типа ферментов, витаминов, гормонов и т. п. это явление резкого колебания активности иногда выражено столь сильно, что можно говорить о симбатности величин активности и активируемости. С физико-химической точки зрения это означает, что в этих веществах изменение состояния в одном месте молекулы способно изменить состояние удаленных частей сложной молекулы, т. е. способно «транслироваться» на значительные расстояния.

Чувствительность активных соединений железа даже к незначительным структурным изменениям такова, что активность легко изменяется в 100 раз (метилирование карбоксильной группы гемина по Кюстеру, присоединение гидроксила вместо хлора при переходе от гемина к гематину

и т. д.). Эта чувствительность еще более возрастает при переходе к наиболее активной структуре —ферменту каталазе, активность которой изменяется в 10^5 раз при адсорбции ионов ртути на белке каталазы, при действии следов окислов азота и. т. п.

Важно, что при таких инактивирующих воздействиях мы не наблюдаем постепенного плавного снижения активности, а обычно резкий скачок ее сразу на много порядков. Это дает повод думать, что развитие природных активных биокатализаторов шло не столько путем их постепенного активирования, сколько путем отбора тех из них, которые способны сразу активироваться при надлежащем воздействии на определенные элементы их структуры.

Активируемость структуры есть важный фактор биохимического эволюционного отбора, и можно полагать, что из множества разнообразных соединений, возникающих в разные периоды, когда жизнь была представлена лишь простейшими формами, именно наиболее активируемые структуры обладали наивысшей биохимической ценностью.

Процесс биологической эволюции должен был достигать наибольшей интенсивности как раз у тех организмов, у которых жизненно важные катализаторы состояли из сильно активируемых соединений. И не случайно именно у организмов, достигших высокой степени развития, мы находим в числе биокатализаторов, регулирующих важнейшие жизненные процессы, комплексные соединения железа и меди, у которых активируемость особенно велика.

В связи с этим приобретает интерес вопрос об активности и активируемости комплексных соединений того же типа (т. е. с теми же аддендами), но содержащих другие металлы.

Нами были изучены некоторые соединения цинка, кадмия, кобальта и серебра. Малая активность соединений кобальта с координационным числом 6 уже отмечалась. Цинк также склонен давать комплексы с координационным числом шесть. За недостатком места мы приводим лишь краткий обзор данных, относящихся к цинку и кадмию.

Аммиакаты цинка обладают ясно выраженной каталазной активностью. Их активность гораздо меньше, чем у меди, и поэтому приходится употреблять довольно большие (сравнительно) концентрации катализатора. Комплекс с пиридином, легко образующийся при добавлении пиридина к раствору сульфата или ацетата цинка, также обладает каталазной активностью, меньшей, чем активность аммиаката цинка.

Оба комплекса устойчивы только в присутствии избытка аддепда в растворе; при недостатке амина комплексы разлагаются с выделением белого осадка перекисных соединений. Во всем этом легко видеть полную аналогию с поведением соответствующих медных комплексов. Активности пиридинового и бутиламинового комплекса меди почти совпадают; у цинка бутиламин дает более активное соединение. Пиколиновый комплекс у цинка, так же как и у меди, крайне непрочен и уже через 5 мин. после начала реакции с перекисью обнаруживает признаки разложения. Его активность, как и у меди, меньше активности пиридинового и бутиламинового соединения. Таким образом, хотя, вследствие симметричного строения и иной природы центрального иона абсолютные активности в данном случае очень малы, общий тип изменения активности здесь тот же, что и у меди. Однако амплитуда колебаний величины активности у цинка в десятки раз меньше, чем у меди. Цинковые комплексы, следовательно, являются в смысле влияния на их каталазную функцию менее чувствительными, труднее активируемыми, чем медные. Что касается соединений кадмия, то слабая каталазная активность ацетата кадмия отмечалась еще в работе К. Златарова [4].

Мы исследовали каталазную активность аммиакатов, комплексов с пиридином и тиомочевиной. Точно так же, как и у меди, аммиакаты оказались активными, а комплекс с тиомочевиной совершенно неактивным.

Последний, кроме того, заметно разлагается в растворах перекиси водорода. Аммиакаты устойчивы в растворе перекиси лишь в присутствии очень большого количества аммиака (10 см³ 25% NH_4OH + 60 см³ раствора перекиси водорода). Комплекс с пиридином непрочен, но его активность (как и у меди) значительно меньше таковой аммиаката. Следовательно, и здесь распределение величин активности по различным аддендам совпадает с распределением, характерным для меди.

Аммиачные и аминные комплексы серебра отличаются крайней неустойчивостью в растворах перекиси водорода; даже в присутствии избытка аммиака они разлагаются перекисью и образуют пероксиды серебра. Последние сами по себе очень активны, вследствие этого указание Эйлера [5], что каталазная активность аммиаката серебра исключительно высока, следует относить именно к этим пероксидам, а не к комплексному соединению.

К индивидуальным особенностям серебра относятся следующие данные. По исследованию Жоба [6] константа диссоциации комплексного аммиачно-серебряного иона равна $2{,}75 \cdot 10^{-8}$, т. е. почти в 200 раз больше таковой для $Cu(NH_3)_4$ ($5 \cdot 10^{-10}$). Еще легче диссоциируют комплексы с диметиламином ($1{,}23 \cdot 10^{-6}$) и с этилендиамином (10^{-5}), причем в этом случае в комплексе не образуется цикл, характерный для комплексов меди с диаминами, содержащими менее 5 атомов углерода.

Из этих весьма ограниченных данных нельзя, разумеется, делать заключения, что комплексообразование не способно вообще значительно активировать ионы цинка, кобальта и т. д. Наоборот, известны указания на наличие комплексно связанных цинка, марганца, хрома, а возможно и других ионов, в составе некоторых ферментов; однако исключительную роль меди и железа в генезисе ферментных систем, выполняющих ответственные функции, целесообразно сопоставить с высокой каталитической активностью и активируемостью их азотсодержащих комплексов.

В заключение рассмотрим вопрос об энергии активации катализированного распада перекиси водорода.

Комплексные соединения меди с аминами можно с известным приближением рассматривать, как «медные» модели фермента каталазы. Однако их активность приблизительно на два порядка ниже, чем активность фермента. Представляет большой интерес выяснить, что собственно является причиной относительно низкой активности модели: величина энергии активации или стерический фактор.

Определение энергии активации в реакциях, вызываемых медными комплексами, затрудняется тем обстоятельством, что при низких (0°—10° C) температурах резко возрастает стойкость промежуточных продуктов, образуемых катализатором с перекисью водорода.

Второе обстоятельство касается тщательной очистки растворов перекиси водорода от пыли и других гетерогенных примесей; весьма малое количество пыли, попавшее в раствор во время измерения активности, может совершенно исказить результат. Ионы металлов, как нами было показано, способны сильно активироваться при адсорбции на частицах пыли. Поэтому был применен специальный прибор, дающий возможность удалять пылевидные частицы из растворов перекиси и тех солей, которые применялись как катализаторы.

В результате ряда измерений для некоторых комплексов меди были найдены следующие величины энергии активации в том температурном интервале, в котором выполняется уравнение Аррениуса (табл. 4).

Для сравнения укажем, что для каталазы энергия активации составляет около 6600.

У исследованных комплексов нет прямой связи между энергией активации и активностью; так, аммиакаты гораздо более активны, чем метиламиновый комплекс, характеризующийся большей энергией активации.

Таким образом, различие в активностях как между отдельными комплек-

Таблица 4

Название аддента	Энергия активации аддента	Исследованный темпер. интервал, °C
Аммиак	9500	19—40
Гликоколь	5600	18—28
Этиловый эфир гликоколя	7000	18—44
Этаноламин	9800	12—24
Триэтаноламин	4000	12—24
Метиламин	5500	16—26

ı, так и между ферментами и их моделями в значительной мере дол- быть отнесено на счет пространственных факторов. Вместе с тем бли- ь значений энергии активации у медных комплексов и каталазы оправ- ает трактовку аминных комплексов именно как моделей фермента.

Выводы

. В комплексных органических соединениях меди каталитическая ивность существенно зависит от природы аддента. Высокой каталазной ивностью обладают аминные комплексы. Простые амины обнаруживают ышение активности вместе с ростом длины углеродной цепи. Метил- я отклоняется от этого правила вследствие сравнительно меньшей и стерических препятствий. Фенил обладает более сильным активирую- действием, чем метил.

2. Наличие кислородных атомов в первой координационной сфере жает активность. Внутрикомплексные соединения, содержащие два ла азота, и карбоксилы в координационной сфере обнаруживают очень бую активность.

3. Комплексы с пиридином крайне чувствительны к избытку аддента створе; вхождение аддента на 5-е и 6-е место в координационной сфере рытые комплексы) соответствует падению активности.

4. В каталитически активных комплексных соединениях изменение ояния в первой координационной сфере очень сильно сказывается величине активности.

5. Если аддент представляет собой сложную молекулу, то лишь часть располагается в первой сфере, относительное увеличение стерических пятствий для внедрения молекулы субстрата (перекиси водорода) рвую сферу уменьшается по мере того, как увеличивается общий объем го комплексного иона. Поэтому гексаметилендиамин, лишь «одним цом» соединенный с медью, дает комплекс немногим менее активный, этиламин.

6. Введение специфически действующих групп — NH_2,— OH, CH_2 — ,— COOH, —$COOC_2H_5$, —CONH отражается на активности не только да, когда эти группы попадают в первую сферу, но и когда они входят равнительно удаленные части молекулы.

7. Особенный интерес представляют те адденты, в которых изменение ояния в одной части молекулы сильно сказывается на активности не- гря на то, что часть молекулы, подвергшаяся изменению, не лежит епосредственной близости к центральному иону-комплексообразова- о.

Существуют специфические структуры, дающие высокоактивные ком- ксы,— это полиметилендиаминовые и биуретовые комплексы. Они нь чувствительны к изменениям состояния, и их активность резко яется при метилировании, введении в цепь метиленовых групп и т. п.

8. В этом отношении сильно активируемые комплексы напомина биокатализаторы, в которых часто незначительное изменение в одной час молекулы (например, отщепление иона водорода) сильно изменяет сво ства молекулы (например, ее спектр поглощения).

9. Способность комплексных соединений металлов активировать под влиянием введения в их молекулу специфически действующих гру зависит не только от природы аддендa, но и от металла; наибольшей акт вируемостью обладают комплексы меди и железа.

10. Различие в активностях между ферментом каталазой и ее «ме ными» моделями в значительной мере сводится к различию в пространстве ных, геометрических факторах, которые у фермента в большей мере бл гоприятствуют реакции распада перекиси, чем у модели.

Московский институт
инженеров транспорта
имени И. В. Сталина

Поступила
4.VII.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Николаев, Вестн. Моск. унив., № 2, 105, 1946; № 1, 70, 1947; № 7, 147, 1947; № 6, 83, 1948; Журн. физ. хим., 19, 323, 1945.
2. Л. А. Николаев, Всесоюзн. конф. по катализу, Тезисы, стр. 35, 1947.
3. Л. А. Николаев, Методы изучения катализаторов, Акад. Наук ССС V, 1948, стр. 297.
4. К. Златаров, Успехи биол. химии, 13, 31, 1937.
5. Euler u. Josefsson, Sitz.-Ber. Akad. d. Wiss., II. B, 138, 1922.
6. P. Job. Ann. d. Chem., 9, 114, 1927.

ПАССИВНОСТЬ СПЛАВОВ НИКЕЛЯ С ЖЕЛЕЗОМ И ХРОМОМ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Л. М. Волчкова, Л. Г. Антонова и А. И. Красильщиков

Высокая устойчивость анодно работающего никеля в достаточно нцентрированных растворах щелочи позволяет выделить его из среды тальных технических металлов и поставить наряду с благородными таллами, например с платиной. В связи с этим представляло интерес яснить, сохраняется ли анодная устойчивость никеля в растворах лочи также и в его сплавах с другими металлами, в первую очередь, железом и хромом.

Таблица 1

Материал анода	Никель	Хром	Железо	Марганец	Кремний	Сера	Фосфор	Углерод	Алюм.
	В процентах								
-334	76,9	20,1	1,94	0,88	0,56	0,01	0,02	0,13	0,06
Н-60	57,74	16,17	23,74	0,97	1,20	0,013	0,020	0,15	—
-3С	25,10	18,70	53,12	0,51	2,16	0,010	0,018	0,38	—
-1	8,45	17,42	72,19	0,35	0,72	0,012	0,018	0,14	—
-20	0,10	0,16	98,85	0,47	0,16	0,035	0,016	0,11	—
ом	—	97,61	1,74	—	0,58	—	0,06	0,04	—

Вопросам пассивности железа и его сплавов с хромом и никелем пощено большое число исследований [1—9]. Анодному поведению никеля щелочи были посвящены наши предыдущие работы [10, 11].

Настоящая работа посвящена изучению анодного поведения различных лавов никеля с железом и хромом в щелочных растворах. Исследование оизводилось в 0,1 и 5,0 *N* растворах химически чистой калиевой лочи при 80° С методом снятия поляризационных кривых. Методика мерения была сохранена прежняя [10, 11]. В качестве исследуемых одов были использованы различные железохромоникелевые и железокелевые сплавы. Потенциалы анодов на графиках выражены против рмального водородного электрода.

Железохромоникелевые сплавы

Исследования были проведены на четырех сплавах, близких по содерннию хрома и отличающихся по содержанию никеля. Состав исследонных материалов приведен в табл. 1. Полученные результаты привены на рис. 1 и 2. Из рассмотрения рисунков следует, что поведение одов ЭЯ-1, ЭЯ-3С и ЭХН-60 аналогично. На поляризационных кривых ражена резкая зависимость поведения этих анодов от концентрации лочи. В то время как в 0,1 *N* растворе аноды быстро пассивируются, *N* растворе они до некоторой плотности тока остаются активными. поляризационных кривых резко различаются три ветви: первая ветвь

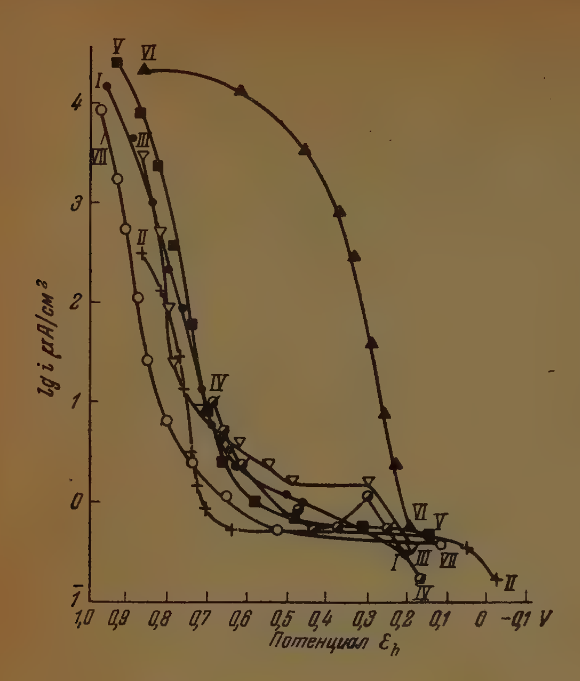
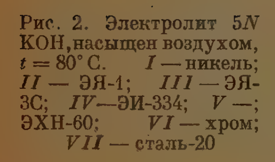
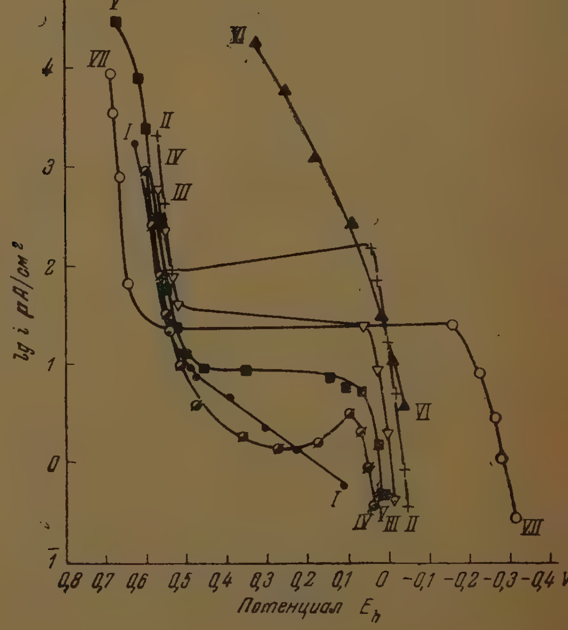


Рис. 1. Электролит 0,1 N KOH, насыщен воздухом, $t = 80°$ С. I—никель; II — ЭЯ-1; III — ЭЯ-3С; IV — ЭИ-334; V — ЭХН-60, VI — хром; VII — сталь-20


Рис. 2. Электролит 5N KOH, насыщен воздухом, $t = 80°$ С. I — никель; II — ЭЯ-1; III — ЭЯ-3С; IV—ЭИ-334; V —; ЭХН-60; VI — хром; VII — сталь-20



етствует процессу перехода металла в раствор, вторая — его пас- ции, и третья ветвь отражает выделение кислорода. Из рассмотрения ых следует, что предельная плотность тока перехода металла в ра- в 5 N КОН уменьшается по мере повышения содержания никеля аве (табл. 2).

есколько отлично ведет себя анод из ЭИ-334. Следует отметить, что 34 представляет, в сущности, хромоникелевый сплав, так как содер- е железа в нем не превышает 2%. Однако, несмотря на то что в этом е содержится около 77% нике- з начале поляризации наблю- я переход металла в раствор.

Таблица 2

Материал анода	Плотность тока в момент пассивирования в 5 N КОН А/см²
ЭЯ-1	$1,5 \cdot 10^{-4}$
ЭЯ-3С	$2,3 \cdot 10^{-5}$
ЭХН-60	$7,5 \cdot 10^{-6}$
ЭИ-334	$3,1 \cdot 10^{-6}$
СТ-20	$2,3 \cdot 10^{-5}$

ля выяснения вопроса, за счет о компонента следует отнести ойчивость сплавов, поляриза- ые кривые были сняты кроме го никеля и сплавов также и ычной углеродистой стали 20 хроме. Хром по своему поведе- при анодной поляризации резко ается от остальных исследован- анодов. Кривые поляризации а как в 0,1, так и в 5 N раство- ут почти вертикально, с малыми ениями потенциала. Прямой и обратный ход кривой почти полно- совпадают. Такой ход кривой указывает на весьма малую поляри- о электрода: хром почти количественно переходит в раствор.

0,1 N щелочи все аноды, за исключением хрома, близки между . Для 5 N раствора в начале поляризации наблюдается разброс кри- характеризующий различное поведение анодов в этих условиях. том же рисунке ясно видно, что ни один из сплавов, за исключением 34, не приближается по своему поведению к никелю. Следует отме- также, что на аноде из стали 20 перенапряжение выделения кисло- выше, чем на всех остальных металлах.

виду того что влияние железа и хрома в тройном сплаве может ироваться различным содержанием никеля, представлялось целе- разным выяснить отдельно влияние различных количеств никеля лавах на его устойчивость в сплавах с железом.

Железоникелевые сплавы

качестве анодов были взяты железоникелевые сплавы ЭН-5, ЭН-25 I-46. Их состав приведен в табл. 3.

Таблица 3

Материал анода	Никель	Хром	Железо	Марганец	Кремний	Сера	Фосфор	Углерод
	В процентах							
. . . .	46,57	—	52,75	6,34	0,43	—	—	0,02
. . . .	25,0	3,0	71,65	0,40	0,25	—	—	0,3
. . . .	4,63	0,06	94,18	0,41	0,23	0,016	0,018	0,15

езультаты, полученные на железоникелевых сплавах, представлены одных графиках, рис. 3 и 4. По ходу кривых и по данным табл. 4 , что аноды из железоникелевых сплавов также легче пассиви-

руются в 0,1 N растворе щелочи, чем в 5 N. Характер кривых и их взаи расположение указывают на сходство различных анодов в 0,1 N щело между собой и с никелем. Однако, начиная с плотности тока, поряд

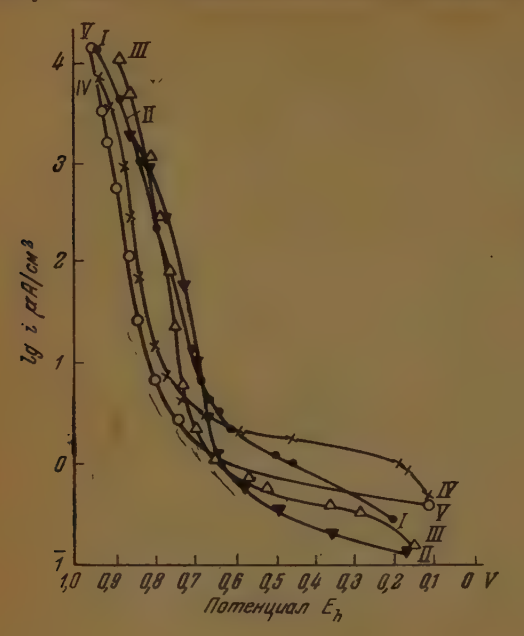
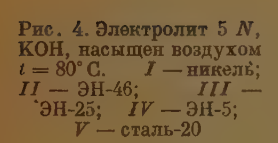
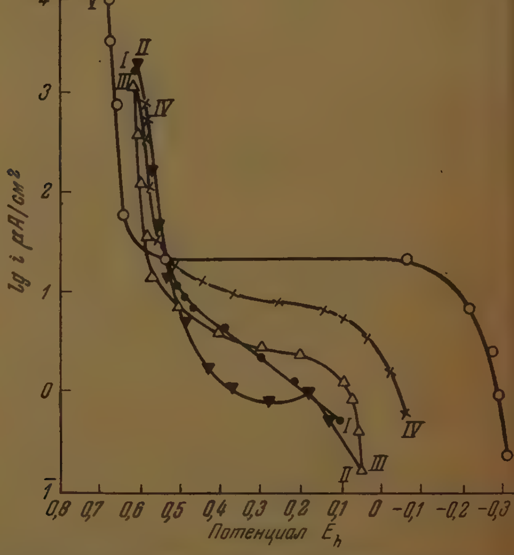


Рис. 3. Электролит 0,1 N KOH, насыщен воздухом, $t = 80°$ С. *I*—никель; *II* — ЭН-46; *III* — ЭН-25; *IV* —ЭН-5; *V* — сталь-20


Рис. 4. Электролит 5 N, KOH, насыщен воздухом $t = 80°$ С. *I* — никель; *II* — ЭН-46; *III* — ЭН-25; *IV* — ЭН-5; *V* — сталь-20



$2{,}5 \cdot 10^{-3}$ А/см², анод ЭН-5 становится неустойчивым и разрушается с об зованием местных очагов коррозии.

Кривые для никелистых сплавов в 5 N растворе имеют совсем и ход. Если проследить за ходом кривых для электродов, начиная от же ного и кончая никелевым, рис. 4, то становится ясным облагораживаю действие никеля в сплавах.

Іотенциал анода ЭН-5, как видно на рис. 4, резко сдвигается в сторону е положительных значений, и характер поляризационной кривой ывает на более легкую пассивируемость анода ЭН-5 по сравнению елезом. Анод ЭН-25, как можно судить по ходу поляризационной зой, довольно близко подходит к елю, хотя до плотности тока 1,5·10^{-6} А/см², повидимому, происходит ход металла в раствор. Наиболее зким к никелю является, естест-ю, анод из ЭН-46. Начиная с тности тока 1,0·10^{-6} А/см², анод 46 пассивируется. При высоких тностях тока все три анода в 5 *N* творе щелочи сохраняют свою йчивость.

Таблица 4

Материал анода	Плотность тока в момент пассивирования в 5 *N* KOH, А/см²
ЭН-5	7,2 ·10^{-6}
ЭН-25	1,5 ·10^{-6}
ЭН-46	0,98·10^{-6}

Аналогия в анодном поведении ава ЭН-46 и никеля подтверждает-также и тем, что углы наклона участка кривой, отражающей процесс еления кислорода на аноде ЭН-46, весьма близки к углам наклона вой для никеля. Это обстоятельство заставляет предположить, что анизм выделения кислорода на никеле и аноде из ЭН-46 является логичным.

Выводы

1. Проведено исследование анодов из железохромоникелевых сплавов ,1 и в 5 *N* растворе едкого калия при 80° С. На основании получен-х данных установлено, что железохромоникелевые аустенитные стали стойчивы на аноде в концентрированной щелочи при 80° С. Причиной стойчивости является хром, который в чистом виде при анодной поля-зации в щелочных растворах количественно переходит в раствор.

2. Хром, обуславливающий пассивность нержавеющих сталей в окис-тельных средах, резко уменьшает их способность к пассивации в щело-х.

3. Проведено исследование железоникелевых сталей на аноде в 0,1 *N* растворе едкого калия при 80° С.

Способность никеля пассивироваться в щелочных растворах передается кже и его сплавам с железом. Добавка 5% никеля (сплав ЭН-5) оказы-ет облагораживающее действие на железо, хотя этот сплав еще не яв-ется полностью устойчивым при больших плотностях тока в разбав-нном растворе. Сплавы с содержанием 25 и 46% никеля по своей устой-вости в щелочных растворах близки к никелю.

Москва

Поступила
28.VII.1950

ЛИТЕРАТУРА

. Г. В. Акимов и Г. Б. Кларк, ДАН, 45, 399, 1944.
. Г. Б. Кларк и Г. В. Акимов, Тр. 2-й конф. по корр. мет., 2, 33, 1943.
. Б. П. Артамонов и А. И. Шултин, Тр. 2-й конф. по корр. мет., 2, 86, 1943.
. В. В. Скорчелетти и А. И. Шултин, Корр. и борьба с ней, 4, 114, 1938.
. Ф. Ф. Химушин, Нержавеющие, кислотоупорные и жароупорные стали, Металлургиздат., стр. 159, 319, 1945.
6. Б. Н. Кабанов, Журн. физ. хим., 20, 995, 1946.
7. Б. Н. Кабанов и Д. И. Лейкис, ДАН, 58, 1685, 1947.
8. Н. А. Изгарышев, Исследования в области электродных процессов, 1914.
9. В. А. Кистяковский, Электрохимические реакции и электродные потенциалы, 1910.
0. Л. М. Волчкова и А. И. Красильщиков, Журн. физ. хим. 23, 441, 1949.
1. Л. М. Волчкова, Л. Г. Антонова и А. И. Красильщиков, Журн. физ. хим., 23, 714, 1949.

К ТЕОРИИ СОВМЕСТНОГО ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ В РАСТВОРЕ

IV. КИНЕТИКА КАТАЛИЗА H_2O_2 В ПРИСУТСТВИИ $AgNO_3+Na_2WO_4$

Г. А. Богданов и А. И. Пастухова

Каталитическое разложение перекиси водорода производилось газоме-рически, по скорости выделения кислорода. Скорость катализа v изобр-жалась графически, как функция концентрации реагирующего вещ-ства c. На оси ординат откладывалась скорость реакции в г-экв. н литр в минуту, а на оси абсцисс — концентрация перекиси водоро

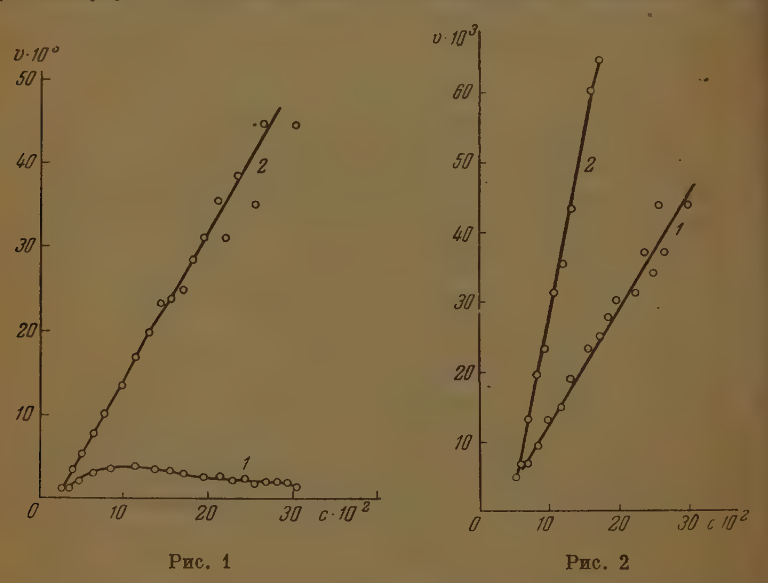


Рис. 1 Рис. 2

в г-экв. на литр. Оказалось, что один нитрат серебра не катализируе процесс распада H_2O_2 в кислой и нейтральной среде; раствор предста ляет гомогенную, бесцветную фазу.

На рис. 1 кривая *1* отвечает катализу H_2O_2 под влиянием одно вольфрамата натрия, кривая *2* соответствует объединенному действи вольфрамата натрия и нитрата серебра. Опыты выполнены в услови нейтральной среде при $c_W = 0{,}00834$ *M*, $c_{Ag} = 0{,}0167$ *M*, $c_{H_2O_2} = 0{,}31$ *M* $t = 25°$С. Кривая *1* имеет максимум, между тем как кривая *2* — со местного действия катализаторов — подчиняется уравнению перво порядка с достаточно постоянной константой скорости, равной 0,16 константа скорости вычислена из соотношения $k = \frac{v}{c}$. Как видно, пр бавление нитрата серебра, совершенно не катализирующего разложе ние H_2O_2, к вольфрамату натрия вызывает не только очень сильно увеличение скорости реакции, но и резко изменяет характер кинет

ских кривых. Уже это одно указывает на различные механизмы иения обоих каталитических процессов.

Как было доказано ранее одним из нас, максимум кинетических ивых в идеальном катализе обусловлен образованием двух различных омежуточных соединений [1]. Наблюдаемый первый порядок в пристствии объединенного действия $AgNO_3$ и Na_2WO_4 может быть определен возникновением одного активного промежуточного продукта.

С качественной стороны реакционная смесь в присутствии нитрата ребра и вольфрамата натрия оставалась от начала до конца катализа терогенной. В реакционной смеси образуется осадок светложелтого ета, и лишь после практически лного разложения перекиси водорода цвет осадка становится лым.

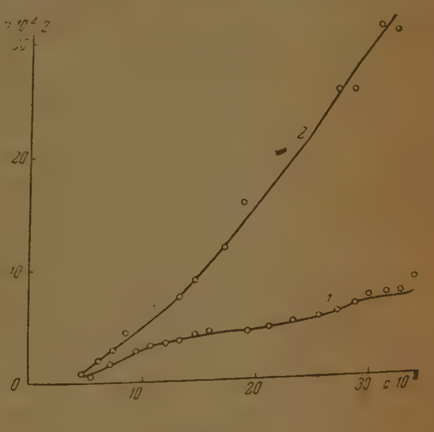


Рис. 3

На рис. 2 представлены результы опытов с различными концентрациями соли серебра при хранении постоянными всех оснальных факторов, влияющих на корость катализа: $t = 25°C$, $c_{H_2O_2} = 0{,}31\ N$, $c_W = 0{,}00834\ M$, ля кривой *1* концентрация соли ребра $c_{Ag} = 0{,}0167\ M$, а для кривой *2* концентрация соли серебра в раза меньше—$c_{Ag} = 0{,}004175\ M$.

бе кривые соответствуют реакни первого порядка. Уменьшение концентрации катализатора олжно бы уменьшить скорость еакции, однако кривая *2* лежит гораздо выше кривой *1*.

В условиях катализа, отвечающих кривой *1*, в реакционной смеси бразовался светложелтый осадок, который после разложения H_2O_2 ановится белым. Отсюда следует наиболее вероятный вывод, что данных условиях катализ осуществляется через образование некотого довольно нестойкого промежуточного продукта. Предположение образовании адсорбционных соединений мало вероятно на основании рактера кинетических кривых, который имеет мало сходства с изотермами адсорбции.

Оказывается, что при концентрации $c_{Ag} = 0{,}004175\ M$ в реакционной меси образовался золь серебра. С этим связано резкое увеличение корости реакции, несмотря на уменьшение концентрации катализатора. атализ золем серебра осуществляется более интенсивно, чем при образвании промежуточного продукта.

Следующая серия опытов посвящена изучению температурной зависимости.

На рис. 3 кинетические кривые *1*, *2* отвечают температурам, соответственно равным 15, 25°C при $c_{H_2O_2} = 0{,}31\ N$, $c_{Ag} = 0{,}004175 M$, $c_W = 0{,}00834\ M$. При обеих температурах имел место золь серебра. емпературный коэффициент и энергия активации не остаются постоянными на протяжении всей реакции; они постепенно понижаются по мере меньшения концентрации H_2O_2. При концентрации $c_{H_2O_2} = 0{,}30\ N$ емпературный коэффициент равен 4,4 и энергия активации равна 5,3 ккал, а при концентрации субстрата, в два раза меньшей, равой 0,15 N, температурный коэффициент и энергия активации уменьшились почти вдвое: 2,3 и 14,2 ккал. Постепенное изменение темпеатурного коэффициента и энергии активации по мере течения реакции

обусловлено не только некоторым изменением порядка реакции в связи с изменением температуры, но и изменением механизма процесса. Это важнейшее положение было на целом ряде случаев непосредственно доказано одним из нас [2].

На рис. 4 представлены результаты опытов при полном отсутствии золя серебра и при наличии в реакционной смеси светложелтого осадка, которым, как указывалось, осуществляется катализ. Кинетические кривые *1*, *2* отвечают температурам, соответственно равным 15, 25° С. Температурный коэффициент катализа в этих условиях равен 2,1 и энергия активации равна 12,6 ккал.

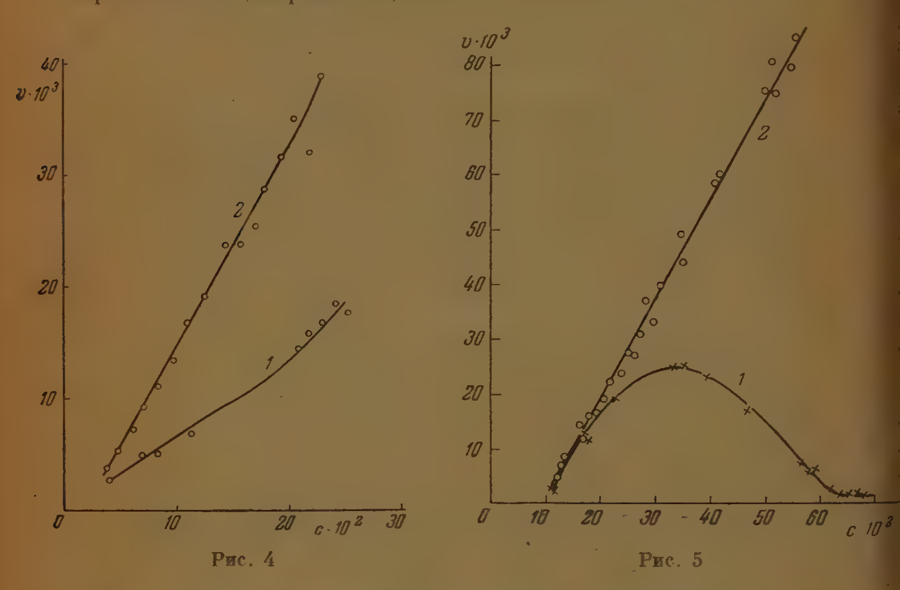


Рис. 4 Рис. 5

Как видно, изменение температурного коэффициента и энергии активации, действительно, связано с механизмом самого процесса.

Исследовано повторное действие субстрата на катализаторы при $c_{Ag} = 0,004175\ M$, $c_W = 0,00834\ M$, $c_{H_2O_2} = 0,68\ N$, $t = 15°C$. На рис. 5 кинетическая кривая *1* отвечает первичному взаимодействию катализаторов с субстратом. Скорость реакции постепенно увеличивается, достигая максимума, после которого она постепенно падает, подобно тому как это имеет место при автокаталитических реакциях. Вначале при взаимодействии катализаторов с субстратом золя серебра почти нет, затем его количество постепенно увеличивается, и скорость реакции при этом тоже увеличивается. Уменьшение скорости реакции после максимума связано с уменьшением концентрации H_2O_2. При вторичном прибавлении перекиси водорода, после практического окончания первичной реакции, когда в реакционной смеси образовался золь серебра от первичного опыта, скорость катализа непрерывно падает по уравнению первого порядка; первый порядок передает кривая *2* на рис. 5. Полученные результаты вполне согласуются с опытными данными, представленными на рис. 2.

На рис. 6 приведена кинетическая кривая, отвечающая повторному действию субстрата на катализаторы, при $c_W = 0,00834\ M$, $c_{Ag} = 0,004175\ M$, $c_{H_2O_2} = 0,65\ N$, $t = 15°C$. Как видно, скорость реакции постоянна на весьма значительном протяжении, между тем в первичном опыте она все время падает. В этих опытах, в отличие от опытов, представленных

рис. 5. золь серебра как в первичной, так и во вторичной реакциях ...утствовал.

При первичном действии перекиси водорода образовался светложел...й осадок, который в самом конце реакции становится белым. Состав ...того осадка, как показали проведенные анализы, отвечает прибли...тельно формуле Ag_2WO_4. Таким образом в данных условиях катализ ...дет некоторый промежуточный продукт светложелтого цвета.

При вторичном прибавлении к реакционной смеси H_2O_2, после прак...чески полного разложения перекиси в первичном опыте, появляется ...ова желтоватый осадок, менее интенсивно окрашенный, чем в первич...м опыте. От повторного действия субстрата вновь получается проме...уточный продукт, но в меньшем количестве. Его образование идет

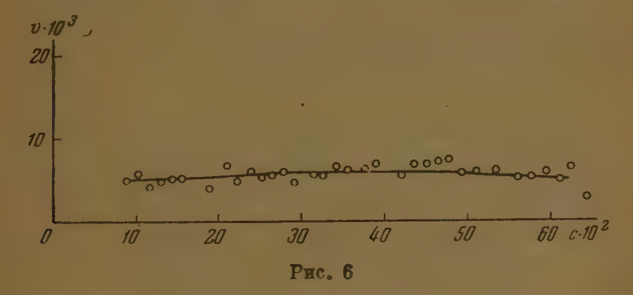


Рис. 6

...о схеме: $Q + S \rightleftarrows M$, где Q — белый продукт, в состав которого входят ...атализаторы, S — перекись водорода, M — промежуточный продукт. ...ри избытке перекиси водорода S концентрация промежуточного про...укта m постоянна; но скорость катализа v при отсутствии золя ...еребра определяется концентрацией промежуточного продукта, т. е. ...$= km$, где k — константа распада промежуточного вещества, характери...ующая степень его неустойчивости. Если $m = \text{const}$, то и $v = km = \text{const}$. ...аблюдаемое малое абсолютное значение скорости реакции в повторном ...пыте объясняется малым значением m.

Итак, каталитическое разложение перекиси водорода при совместном ...ействии вольфрамата натрия и нитрата серебра производится золем ...еребра и посредством некоторого промежуточного соединения. В зави...имости от условий может возникать или промежуточное соединение ...ерекисного характера, в состав которого входят серебро, вольфрам и ...ислород, или же серебро может находиться в реакционной смеси ...в виде золя, и светложелтого осадка вовсе не образуется*.

Последний этап исследования состоял в поисках предполагаемого ...промежуточного продукта. Выделение его в чистом виде при непосред...ственном взаимодействии вольфрамата серебра и перекиси водорода, как ...и следовало ожидать на основе кинетических данных, не привели ...к желаемым результатам. Однако в полном согласии с данными кине...тики установлено, что на поверхности твердой фазы возникает весьма ...нестойкое перекисное соединение.

Естественнее всего пытаться выделить предполагаемый промежуточ...ный продукт, действуя при низкой температуре на H_2O_2 катализато...рами в той последовательности, в какой они вносились в реакционную ...смесь при изучении кинетики катализа.

10 мл 30% H_2O_2 охлаждается до $-10°C$ и к ним прибавляется 8 мл ...почти насыщенного раствора Na_2WO_4 охлаждаемого приблизительно ...до 0°C. Затем к этой смеси прибавляется небольшими порциями кон...центрированный раствор $AgNO_3$ при возможно быстром охлаждении

* Или же одновременно образуются промежуточный продукт и золь серебра.

смеси сухим льдом. Тотчас же выпадает осадок желтоватого цвета. Осадок отфильтровывается при отсасывании насосом на стеклянном фильтре, охлаждаемом снаружи сухим льдом, промывается несколько раз последовательно сильно охлажденными этиловым спиртом и эфиром и анализируется. Количество перекисного кислорода определялось газометрически: полученный продукт, около 0,15—0,35 г, помещается в стеклянную тугоплавкую пробирку длиной около 8 см и диаметром приблизительно 0,6 см. Открытый конец пробирки быстро соединяется с газовой бюреткой и содержимое подвергается разложению при постепенном нагревании пробирки до 200—300°С.

Сухой остаток, полученный после удаления перекисного кислорода, взвешивается и обрабатывается при кипячении азотной кислотой. После обработки остатка азотной кислотой, раствор отфильтровывается. Количество серебра в растворе определяется титрованием NaCl, твердый осадок прокаливается и взвешивается полученный WO_3.

Результаты анализа приводят к формуле Ag_2WO_6. Полученный продукт до сих пор не был описан в литературе. Он оказался весьма неустойчивым на воздухе и в воде. При комнатной температуре он в течение нескольких минут разлагается с выделением перекисного кислорода и образованием Ag_2WO_4. Цвет Ag_2WO_6 имеет светложелтый. При рассматривании на холоду в поляризационный микроскоп ясно видны кристаллы. Наличие кристаллизационной воды в нем не устанавливалось. Выделение нового перекисного соединения явилось следствием предложенного механизма процесса и служит непосредственным доказательством справедливости исходных положений.

Опыты по выделению первольфрамата серебра попутно выяснили возможность получения перекисей реакциями обмена. Новый первольфрамат серебра получен реакцией обмена в растворе нитрата серебра с первольфраматом натрия, возникающего, как было доказано ранее одним из нас, при взаимодействии H_2O_2 и Na_2WO_4 [3].

В заключение мы выражаем искреннюю признательность профессору Б. М. Беркенгейму, который при обсуждении этого исследования проявил исключительное внимание.

Выводы

1. Установлено, что нитрат серебра не катализирует процесс распада H_2O_2 в кислой и нейтральной среде; между тем прибавление $AgNO_3$ к вольфрамату натрия очень резко увеличивает скорость катализа и изменяет порядок реакции.

2. Доказано, что каталитическое разложение H_2O_2 в присутствии $AgNO_3$ и Na_2WO_4 осуществляется золем серебра и образующимся при этом промежуточным соединением. Золь серебра производит гораздо большее каталитическое действие, чем при распаде H_2O_2 с образованием промежуточного вещества. Реакция, катализируемая как золем серебра, так и промежуточным соединением, подчиняется уравнению первого порядка.

3. Данные кинетического анализа приводят к заключению об образовании общего промежуточного продукта перекисного типа, состоящего из серебра, вольфрама и кислорода. Поиски предполагаемого промежуточного продукта привели к открытию нового перекисного соединения. Разработана методика его получения и установлен его состав.

Москва Поступила 2.X.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. А. Богданов, Журн. физ. хим., 25, 61, 1951.
2. Г. А. Богданов, Журн. физ. хим., 24, 1450, 1950.
3. Г. А. Богданов, Журн. физ. хим., 25, 49, 1951.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ В ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ НЕКОТОРЫХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ЖИДКОСТЕЙ

П. М. Четаев

Рассматриваемый вопрос представляет интерес в связи с возможностью получить дополнительные данные о характере перехода свойств поверхностных (и вообще пограничных) слоев к свойствам их объемных жидких фаз.

Литературные данные по вопросу о соотношении структур поверхностных слоев и объемных фаз жидкостей противоречивы. Так, Адам [1] и ряд других авторов считают, что переход от свойств поверхностных слоев к свойствам их объемных фаз совершается скачком. В противоположность этой точке зрения многие авторы полагают, что этот переход осуществляется на расстояниях, во много раз превышающих размеры молекул.

Например, Б. В. Дерягин [2] из величины эффекта расклинивающего действия поверхностных слоев нашел, что их толщина для отдельных жидкостей достигает нескольких десятых долей микрона.

Данные, имеющиеся в литературе и устанавливающие упорядоченность структуры жидкости при температурах, близких к точкам плавления [3,4], показывают, что изменение температуры должно изменять структурные соотношения поверхностных слоев и объемных фаз жидкостей. Очевидно, что изменения структурных соотношений поверхностных слоев жидкостей и их объемных фаз, в свою очередь, должны отразиться на значениях соответствующих термодинамических функций поверхностных слоев. Последние в своей температурной зависимости должны отразить эту изменчивость структурных соотношений поверхностных и объемных фаз с температурой.

В наших предыдущих сообщениях [5,7] мы показали, что в температурной зависимости поверхностного натяжения вблизи точек фазовых превращений жидкостей постоянство температурного коэффициента поверхностного натяжения не имеет места. Кроме того, нам удалось показать [6], что в некоторых случаях аналогичный эффект может быть обнаружен и для объемных свойств (например, коэффициента преломления света). Характер обнаруженных нами явлений (для бензола) был описан раньше [5, 6] и представлен на прилагаемом графике (рис. 1) температурной зависимости поверхностного натяжения (нижняя кривая) и коэффициента преломления света (верхняя кривая).

Исходя из результатов наших измерений поверхностного натяжения, мы произвели соответствующие расчеты некоторых термодинамических функций поверхностных слоев — сгущения поверхностной энтропии, полной энергии поверхности и удельной теплоемкости поверхности.

На рис. 2 представлена зависимость температурного коэффициента поверхностного натяжения бензола, как функция от температуры. Значения температурного коэффициента даны как в условных показаниях прибора, так и в абсолютных величинах.

Из графика функции $\frac{\Delta\gamma}{\Delta t} = f(t)$ совершенно отчетливо виден характер изменения этой функции с температурой. Так как $-\frac{d\gamma}{dT} = \eta_s$, где η_s —

сгущение поверхностной энтропии, то эта функция является выражением температурной зависимости сгущения поверхностной энтропии вблизи точек фазовых превращений жидкостей.

Обращает внимание близость расположения резких максимумов и минимумов на кривой к температурным точкам взаимных превращений структур жидких фаз. Столь же отчетливо видно стремление обеих этих величин $\left(-\frac{d\gamma}{dT}\text{ и } \eta_s\right)$ к нулю в точках взаимного превращения жидких фаз, что уже ранее оценивалось нами [5,7] как свидетельство наступающей энергетической тождественности структур поверхностного слоя и объемных фаз жидкости.

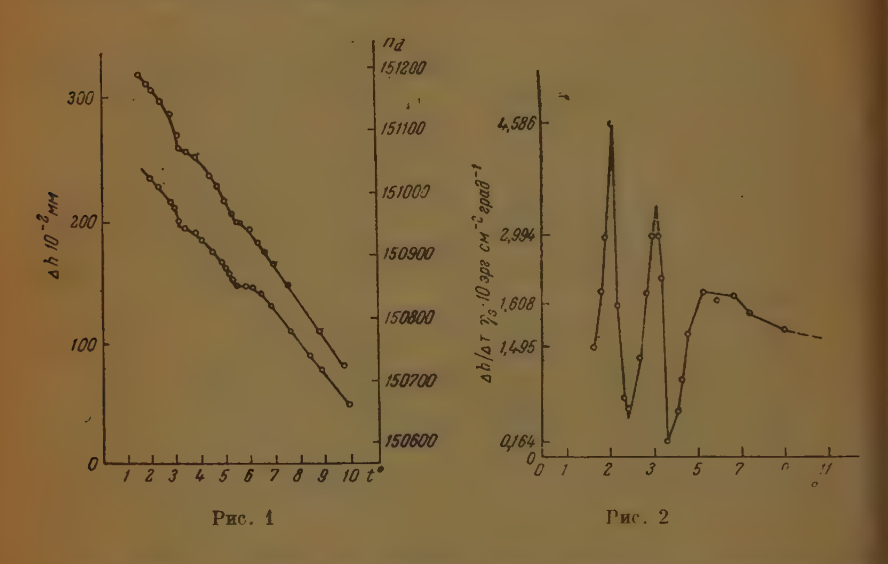


Рис. 1 Рис. 2

Стремление к нулю, для поверхностного сгущения энтропии в точках взаимного превращения структур жидких фаз, должно выражать достижение предельной предкристаллизационной степени упорядочения поверхностных слоев жидкости, близкой к таковой в кристаллической фазе вещества.

Как видно из графика зависимости от температуры величины полной энергии поверхности $E_s = \gamma - T\frac{\Delta\gamma}{\Delta T}$ (рис. 3), значение ее также резко падает к точкам взаимных превращений структур жидких фаз и стремится для них к значению величины свободной поверхностной энергии, что мы уже раньше отмечали в анализе особенностей кривых $\gamma = f(t)$.

Это также является свидетельством установления «предкристаллизационной» структуры поверхностного слоя жидкости и находится в согласии с экспериментальными данными о том, что при отсутствии посторонних зародышей кристаллизация расплавов начинается с пограничного слоя.

Характерным является резкое возрастание полной энергии поверхности при переходе к переохлаждению, т. е. при температурах, близких к точкам фазовых превращений, с последующим падением значения величины к следующим точкам превращений (структурных или фазовых). По абсолютному значению максимумы отвечают величине полной энергии поверхности, в 2—3 раза превышающей ее значение для нормального (непереохлажденного) состояния.

На основании приведенных данных легко может быть рассчитана и удельная теплоемкость поверхностного слоя, что позволяет сделать некоторые выводы о характере происходящих структурных изменений поверхностного слоя.

На рис. 4 приведена графическая зависимость удельной теплоемкости поверхностного слоя как функция от температуры $C_s = f(T) = \frac{\Delta\varepsilon_s}{\Delta T}$.

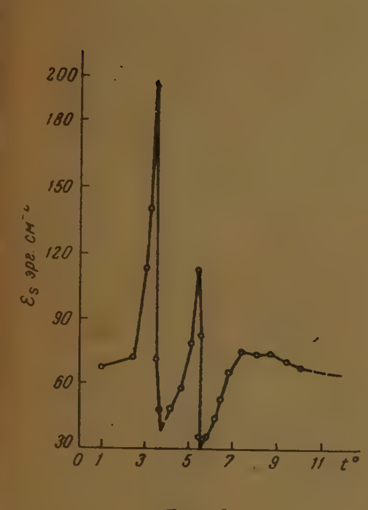


Рис. 3

Рис. 4

Из графика следует, что:

1) Удельная теплоемкость поверхности увеличивается при понижении температуры и достигает максимума вблизи точки фазового превращения (со стороны высоких температур). Это свидетельствует о более быстром росте сил сцепления, т. е. о большем упорядочении в поверхностном слое по сравнению с объемной фазой.

2) При дальнейшем понижении температуры, по мере приближения ее к фазовой точке, удельная теплоемкость поверхности падает и в непосредственной близости от нее сохраняет нулевое значение до момента начала переохлаждения. Это равенство нулю удельной теплоемкости поверхности в некотором интервале температур свидетельствует об энергетической тождественности структур поверхностного слоя и объемных фаз жидкости в этом же интервале.

3) Дальнейшее понижение температуры, т. е. переход к переохлажденному состоянию, связано с резким падением C_s до больших отрицательных значений. Из этого следует, что падение сил сцепления происходит резче для поверхностных слоев, чем для объемных фаз жидкости. Иначе говоря, структурные превращения жидкости сопряженно проявляются и в ее поверхностных (пограничных) слоях.

4) Последующее понижение температуры приводит к резкому увеличению C_s до значительных положительных значений и связано с резким возрастанием сил сцепления в поверхностном слое вблизи новой точки структурного превращения, т. е. с большей степенью упорядоченности поверхностных слоев по сравнению с объемной фазой.

Далее, с понижением температуры к следующей точке взаимного превращения структур жидкостей C_s снова падает до нуля в этой точке. В отличие от точки, отвечающей температуре плавления стабильной

формы, в этой и других температурных точках превращений, значение C_s проходит через нулевое значение. Наконец, при последующем понижении температуры описанный характер изменения сохраняется и перед точкой наступающего фазового превращения (кристаллизации).

Таким образом, подытоживая все сказанное о зависимости $C_s = f(T)$, можно отметить:

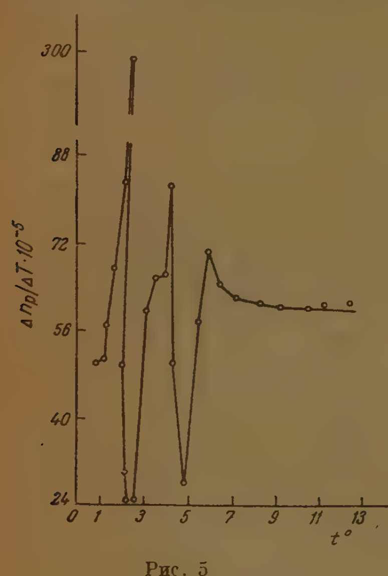


Рис. 5

а) C_s достигает максимального значения вблизи точек структурных (или предстоящих фазовых) превращений со стороны высоких температур.

б) C_s падает до нуля вблизи точки плавления вещества и проходит через нулевое значение при всех других структурных (фазовых) превращениях структур жидкостей.

в) C_s проходит через отрицательные значения в области переохлажденного состояния перед точками предстоящих структурных превращений.

г) Кривая $C_s = f(T)$ как в области положительных значений величины, так и в области отрицательных значений, имеет вид типичных λ точек, характеризующих фазовые превращения 2-го рода.

Обращает внимание глубокое сходство данной кривой (кроме наличия области отрицательных значений) с кривой температурной зависимости теплоемкости переохлажденных жидкостей [8], что еще раз доказывает природу обнаруженных нами явлений, как фазовых превращений 2-го рода.

Правильность приведенного истолкования подтверждается сравнением вида кривой $C_s = f(T)$, данной на рис. 4, с кривой температурной зависимости температурного коэффициента преломления света $\frac{\Delta n_0}{\Delta T} = \varphi(T)$, представленной на рис. 5. Это сходство легко объясняется, если учесть, что поверхностное натяжение жидкостей и коэффициент преломления света прямо связаны с третьим, наиболее фундаментальным свойством жидкости — ее плотностью.

На основании приведенного можно утверждать, что температурная зависимость тепловых функций поверхностных слоев наглядно характеризует происходящие с температурой изменения структурных соотношений поверхностных слоев и объемных фаз жидкостей.

В заключение выражаю признательность академику П. А. Ребиндеру и профессору А. Б. Таубману за ряд советов при выполнении этой работы.

Выводы

1. На основании измерений температурной зависимости поверхностного натяжения бензола рассчитаны термодинамические функции его поверхностного слоя — сгущения полной поверхностной энергии, поверхностной энтропии и удельной теплоемкости поверхности.

2. Показано, что зависимость этих функций от температуры позволяет установить связь между превращениями структур объемных фаз

очках фазовых превращений жидкости и процессами изменения ана-
ичных структур в поверхностных слоях.

Харьков

Поступила
22. XI. 1950

ЛИТЕРАТУРА

Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, 1948.
3. В. Дерягин, Журн. физ. хим., 3, 29, 1932; Изв. АН СССР, сер. хим., 5, 119, 1937; ЖЭТФ, 16, 179, 1946
3. И. Данилов, Рассеяние рентгеновых лучей в жидкостях, 1935.
I. А. Ребиндер, Исследование в области поверхностных явлений, 1936.
. С. Уразовский и П. М. Четаев, ДАН, 67 № 1, 101, 1949.
. С. Уразовский и П. М. Четаев, ДАН, 67, № 2, 313, 1949.
. С. Уразовский и П. М. Четаев, Журн. физ. хим. 23, 1421, 1949.
. С. Уразовский и И. А. Сидоров, ДАН 70, № 5, 859, 1950.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА

М. В. Поляков, В. И. Уризко и Н. И. Галенко

В ряде лабораторных исследований [1—3] было установлено для каталитического окисления аммиака в окись азота существование оптимальных температуры и длительности контактирования воздушно-аммиачной смеси с катализатором — платиновой сеткой.

При температурах ниже оптимальной и чрезмерно больших скоростях газового потока выход окиси азота падает из-за проскока аммиака, а при температурах выше оптимальной и чрезмерно малых скоростях газового потока значительная часть аммиака превращается не в окись азота, а в азот.

В нескольких исследованиях была установлена линейная связь между оптимальными для выхода окиси азота температурой и длительностью контактирования воздушно-аммиачной смеси с катализатором. Были предложены эмпирические формулы для этой зависимости [4, 5].

В ряде работ было обнаружено аномальное влияние примесей на выход окиси азота. Например, весьма малые примеси сероводорода в неоптимальных для окиси азота условиях повышают этот выход на 5—6% [6] и даже на 20—30% [7]. При этом наблюдается смещение оптимумов в сторону более низких температур (с 800 до 700°С).

В нескольких исследованиях [8, 9] были выделены промежуточные продукты, например: имид, гидроксиламин, азотистая и азотная кислоты.

Приведенные, а также аналогичные им, закономерности и факты легли в основу различных гипотез о механизме каталитического окисления аммиака. Здесь можно упомянуть лишь о схемах с гетерогенно-гомогенным механизмом реакции, поскольку именно эти схемы особенно тесно связаны с приведенными закономерностями и фактами.

Согласно одной схеме [10, 11], на поверхности катализатора происходит разложение аммиака до имида и окисление освобождающегося при этом водорода в воду. В неоптимальных для выхода окиси азота условиях, при чрезмерно высоких значениях температуры и длительности контактирования, имеет место также гетерогенное превращение имида в азот; только своевременное испарение имида в объем содействует (при оптимальных условиях) гомогенному превращению его в гидроксиламин по схеме $NH + H_2O \rightarrow NH_2OH$, а затем через ряд промежуточных стадий в окись азота.

Согласно схеме Маркова [12], образующийся на поверхности катализатора атомарный кислород дает в оптимальных условиях с аммиаком сначала гидроксиламин, а затем окись азота и воду:

$$NH_3 + O \rightarrow NH_2OH,$$

$$NH_2OH \rightarrow NO + 3H,$$

$$6H + 3O \rightarrow 3H_2O.$$

В неоптимальных же условиях гидроксиламин диффундирует с поверхности в объем, где приводит к выделению элементарного азота. При чрезмерно высоких значениях температуры и длительности контактирования это происходит до катализатора (диффузия гидроксиламина против газового потока), а при низких значениях этих параметров — за катализатором.

Приведенные схемы базируются на опытных данных по выделению гидроксиламина [13], который при низких давлениях за катализатором гомогенно превращается не только в азот и воду, но и в азотистую, а затем в азотную кислоты. Это обстоятельство говорит в пользу первой схемы, согласно которой гетерогенно образуется имид, а не гидроксиламин.

Серьезным обоснованием правильности той или иной схемы служил тот факт, что дефиксация азота в неоптимальных условиях не обуславливается разложением окиси азота на поверхности катализатора; в нашей лаборатории были подтверждены данные других авторов, согласно которым это разложение протекает примерно в 200 раз медленнее процесса дефиксации азота.

Возможность повышения выхода окиси азота в неоптимальных условиях при помощи ядов, например сероводорода, также указывала на вероятность гетерогенн

огенного механизма окисления аммиака. Яд отравляет наиболее активные центры ерхности, на которых аммиак разлагается до азота, и таким путем содействует азованию имида, превращающегося затем гомогенно в окись азота. В связи с изло-нным выше вопрос о реальности оптимальных условий приобрел значительный ерес, тем более что этот вопрос на протяжении многих лет был предметом дискус-.

Некоторые исследователи [14—16] утверждали, что наблюдаемые оптимумы яв-ются следствием других, побочных причин, а не разложения окиси азота или аммиака поверхности катализатора.

Эсновной задачей данного исследования было выяснение вопроса о альности отмеченных в литературе оптимумов температуры и времени нтактирования при окислении аммиака до окислов азота.

Методика исследования

На рис. 1 показана схема установки, применявшейся нами для изучения ката-тического окисления аммиака в окись азота кислородом воздуха при помощи плати-ых сеток с диаметром в 0,8, 1,4 и 1,8 см. Число отверстий на 1 см² сетки равнялось

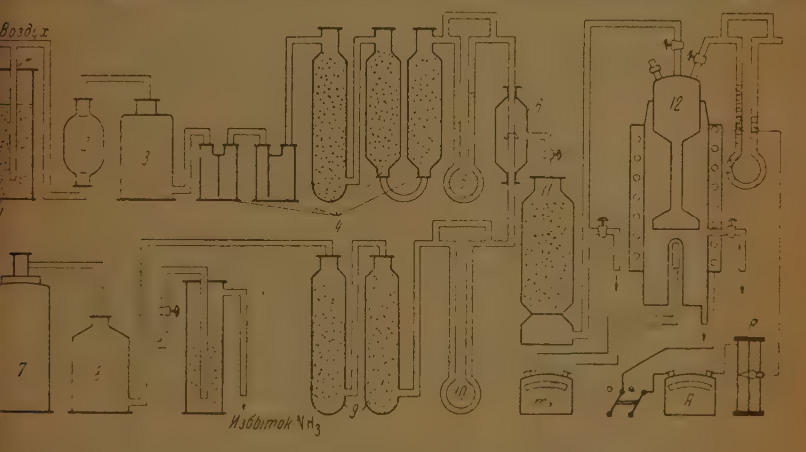


Рис. 1. Схема установки для каталитического окисления аммиака

регулятор, 2 — противогаз с активированным углем, 3 — буферная бутыль, 4 — склянка с ой кислотой (олеум), ловушка, колонки с NaOH и $CaCl_2$, 5 — реометр, 6 — смеситель, баллон с жидким аммиаком, 8 — буферная бутыль, 9 — колонка с NaOH, 10 — реометр, 11 — смеситель, 12 — контактный аппарат

Концентрация аммиака в воздушно-аммиачной смеси колебалась в пределах 8— %.

Контактный аппарат состоял из кварцевой трубки длиной в 21 см и диаметром см, окруженной обогревательной спиралью и тепловой изоляцией. В эту трубку шлифе вставлялась другая трубка длиной в 12,5 см, на конце которой прикреплялась тиновая сетка определенного диаметра. Температуру в контактном аппарате ре-ировали при помощи электрообогрева и измеряли платино-платинородиевой термо-ой, которая находилась в кварцевом футляре и помещалась на расстоянии 1 мм поверхности сетки в центральной ее части. Такой способ измерения температуры реагировавших и выходящих через сетку газов в значительной степени исключал ожнения, обычно неизбежные в связи с разогревом газов не только за счет внешнего грева, но и за счет теплоты сильно экзотермической реакции.

Определение содержания аммиака и окиси азота в газовой смеси производилось овым способом по методу эвакуированных колб Гайяра. Способ подачи, очистки и пения аммиака и воздуха не требует описания: он ясен из приведенной на рис. ы установки. Следует только добавить, что небольшие количества примеси серово-ода и других газов подавались в контактный аппарат через специальный реометр.

Результаты работы и их обсуждение

Зависимость выхода окиси азота от температуры и скорости газового ока изучалась на платиновых сетках диаметром в 0,8; 1,4 и 1,8 см нтервале температур 310—1040° и объемных скоростей 18—360 л/час.

Для иллюстрации найденных закономерностей на рис. 2 сопоставлен серия кривых зависимости выхода окиси азота от температуры при объем ных скоростях газового потока от 18 до 360 л/час. Диаметр сетки был ра вен 1,4 см. Аналогичные серии кривых были получены для указанно зависимости на сетках диаметром в 0,8 и 1,8 см.

Из рис. 2 видно следующее: 1) с повышением температуры выход окис азота сначала растет, достигает оптимума при температурах порядк 750—850°С; а затем падает; 2) с увеличе нием скорости газового потока оптимум смещаются в сторону более высоких тем ператур. Закономерный характер этог смещения виден из рис. 3, на котором да

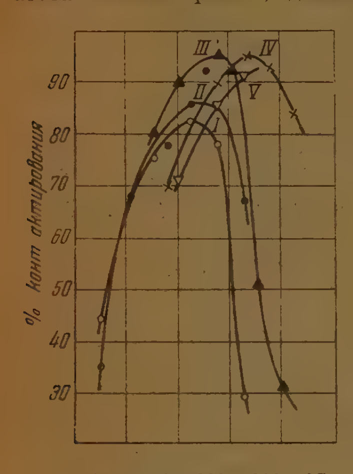


Рис. 2. Зависимость выхода окиси азота от температуры и скорости потока аммиачно-воздушной смеси. Диаметр сетки 1,4 см

I — скорость потока 0,3 л/мин., *II* — скорость потока 0,5 л/мин., *III* — скорость потока 1,0 л/мин., *IV* — скорость потока 3,0 л/мин, *V* — скорость потока 6,0 л/мин

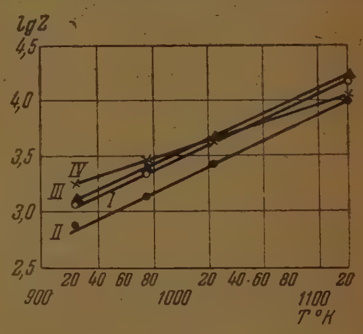


Рис. 3. Зависимость оптимальной длительности контактирования реакционной смеси с катализатором от температуры. Диаметр сетки 1,4 см

I — по формуле Атрощенко, *II* — по формуле Борескова, *III* — по формуле Андрусова, *IV* — по формуле Либинсона

ные рис. 2 представлены в координатах $\lg z$ — T °K, где z — длител ность контактирования, а T — абсолютная температура. Значения были рассчитаны по четырем формулам, предложенным В. И. Атрощенк Г. К. Боресковым, Андрусовым и И. М. Либинсоном. Диаметр сетки 1,4 с

На рис. 4 и 5 приведены две серии прямых, полученных с платиновым сетками диаметром 1,8 и 0,8 см. В этих случаях имеет место линейна связь между оптимальными $\lg z$ и T. Прямые для z, рассчитанных формуле И. М. Либинсона, имеют углы наклона, отличающиеся от угл наклона прямых, для которых z рассчитывался по формулам В. И. Атр щенко, Г. К. Борескова и Андрусова.

На рис. 6 сопоставлены прямые, рассчитанные по формуле В. И. Атроще ко для сеток трех различных диаметров: 0,8; 1,4 и 1,8 см. Мы видим, ч угол наклона прямой для сетки диаметром в 1,4 см резко отличается почти одинаковых углов наклона прямых для сеток диаметром в 0,8 и 1,8 с Этот факт привел к заключению, что в возникновении оптимумов игра роль не только температура и длительность контактирования, но и ква цевые стенки сосудов, поскольку сетки диаметром в 0,8 и 1,8 см изуч лись в одном сосуде, а сетки диаметром в 1,4 см — в сосуде с больш величиной поверхности стенок.

В связи с изложенным значительный интерес приобретает рис. 7, котором показана зависимость выхода окиси азота от линейной скорос газового потока при температурах 650, 750, 850 и 950° для сеток диаме ром 0,8 и 1,8 см в одном и том же сосуде. Сплошные части кривых отн сятся к сетке диаметром 0,8 см, а пунктирные — к сетке диаметром 1,8 с

Мы видим, что сплошные и пунктирные части составляют целые кри-
е, характерные для зависимости выхода NO от длительности контакти-
зания; на эту зависимость явно не влияют размеры сетки. Следова-
ьно, изменение наклона прямой для сетки в 1,4 см (рис. 6) также обус-
ливается не размерами сетки, а величиной поверхности прилегающих
етке стенок внутренних трубок реакционного сосуда; эти стенки в опре-
енных условиях явно участвуют в реакции, содействуют превращению
иака в азот, обуславливая при высоких температурах и малых скоро-
х газового потока (рис. 2 и 7) возникновение оптимумов.

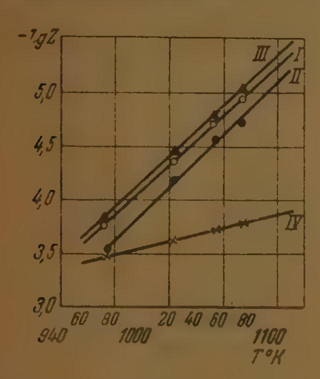


Рис. 4. Зависимость оптимальной длительности контактирования реакционной смеси с катализатором от температуры. Диаметр сетки 0,8 см

I — по формуле Атрощенко, *II* — по формуле Борескова, *III* — по формуле Андрусова, *IV* — по формуле Либинсона

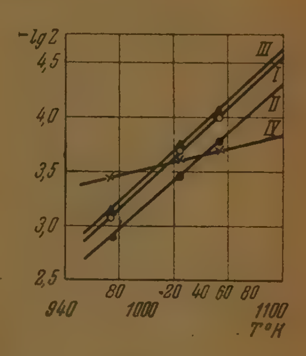


Рис. 5. Зависимость оптимальной длительности контактирования реакционной смеси с катализатором от температуры. Диаметр сетки 1,8 см

I — по формуле Атрощенко, *II* — по формуле Борескова, *III* — по формуле Андрусова, *IV* — по формуле Либинсона

Предварительно был проведен ряд опытов, целью которых было выяс-
ние роли разложения окиси азота в наблюдаемой в неоптимальных
овиях дефиксации азота. Была изучена зависимость степени разло-
ния окиси азота от температуры при скорости газового потока
7 л/час/см² на сетке диаметром 1,8 см; смесь содержала 8% окиси азота
2% воздуха, а также 8% окиси азота и 92% азота.

Опыт показал, что повышение температуры с 800 до 1100°C приводит
росту степени распада окиси азота от 0,4 до 8% и что, следовательно,
т распад не может быть причиной дефиксации азота в неоптимальных
овиях каталитического окисления аммиака: степень этой дефиксации
казанном интервале температур достигает 70—90%.

Таким образом, наши опыты подтвердили правильность данных дру-
исследователей [16], делавших вывод о невозможности объяснения
чины возникновения оптимумов распадом окиси азота.

Правильность предложенного в настоящей работе объяснения этой
чины была проверена в большой серии опытов, посвященных изучению
ложения аммиака в трубках, свободных от катализатора, и в условиях
авления стенок этих трубок небольшими количествами примеси серо-
орода в качестве яда. Мы предполагали таким путем не только вскрыть
чину возникновения оптимумов, но и выяснить механизм повышения
хода окиси азота на 5—6% [6] и даже на 20—30% [7], при помощи
больших примесей яда — сероводорода. Мы полагали, что это повыше-
выхода окиси азота является следствием снижения дефиксации ам-
ака на стенках кварцевого сосуда благодаря отравлению этих стенок
оводородом.

Однако до начала указанных опытов было обнаружено, что удаление сетки из реакционного сосуда не обеспечивает полного удаления из него платины; последняя в распыленном состоянии покрывает значительную часть стенок, обуславливая примерно 40—50% активности катализатора: выход окиси азота после удаления сетки снижается с 91—95% до 40—50%.

Этот факт вскрывает механизм активации платинового катализатора на протяжении многих часов, достигаемой путем пропускания через сосуд реакционной смеси при температурах порядка 700—800° С.

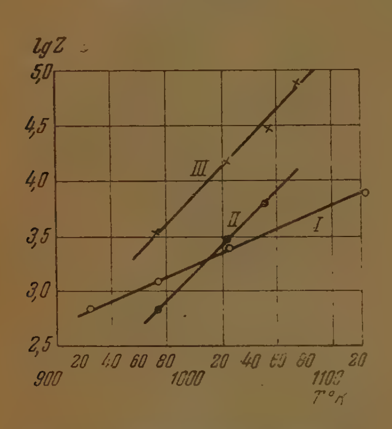


Рис. 6. Сопоставление кривых I рис. 3, 4 и 5, рассчитанных по формуле Атрощенко.

Диаметры сеток: 1,4; 1,8 и 0,8 см. Расчет (z) произведен по формуле Атрощенко: I для сетки $d = 1{,}4$ см, II — для сетки $d = 1{,}8$ см, III — для сетки $d = 0{,}8$ см

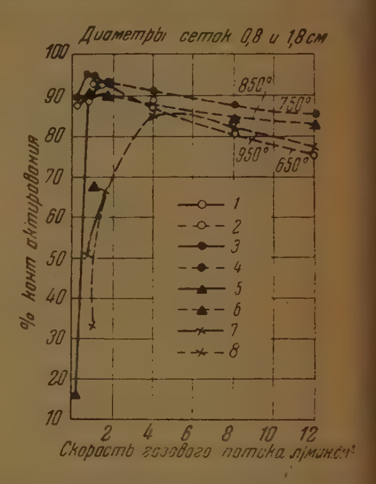


Рис. 7. Зависимость выхода окиси азота от линейной скорости потока реакционной смеси при температурах 650, 750, 850 и 950° С.

Диаметры сеток 0,8 и 1,8 см. 1 — 650° на сетке в 1,8 см, 2 — 650° на сетке 0,8 см, 3 — 750° на сетке 1,8 см, 4—750° на сетке 0,8 см, 5 — 850° на сетке 1,8 см, 6 — 850° на сетке 0,8 см, 7 — 950° на сетке 1,8 см, 7 — 950° на сетке 0,8 см

Механизм активации катализатора явно не ограничивается изменением структуры или величины поверхности платиновой сетки. В процессе активации часть стенок сосуда покрывается распыленной платиной, что неизбежно ведет к значительному увеличению поверхности катализатора и, что не менее важно, к уменьшению поверхности стенок, участвующих в дефиксации аммиака и в снижении выхода окиси азота.

Иллюстрацией того, что происходит при полном удалении платины многократной обработкой сосуда царской водкой и кипящей дистиллированной водой, является кривая II рис. 8, описывающая зависимость разложения аммиака от температуры в свободном от платины сосуде (скорость газового потока 1 л/мин).

Это разложение (10—20%) заметно идет уже при температурах ниже 500° С и доходит почти до 100% при температурах порядка 1000° С.

Кривая I того же рисунка показывает зависимость выхода окиси азота от температуры при тех же условиях и в том же сосуде при каталитическом окислении аммиака при помощи платиновой сетки. Сопоставление обеих кривых приводит к заключению, что правая ветвь кривой I является следствием дефиксации аммиака до азота с участием поверхности стенок кварцевой трубки, свободной от распыленной платины. Именно эта платина является причиной снижения дефиксирующего влияния стенок сосуда в сравнении с тем, что получается в некаталитических условиях ведения процесса (кривая II). Что же касается левой ветви кривой I, то она связана, главным образом, с проскоком аммиака, ув-

ичивающимся при снижении температуры. Надо полагать, что даже в оп-имальных условиях мы никогда не имеем стопроцентного окисления ам-иака в окись азота потому, что небольшая часть его превращается с уча-тием стенок сосуда в азот, а часть проскакивает через сетку.

Из рис. 9 и 10 видно, что разложение аммиака в сосуде, свободном от латины, имеет вполне закономерный характер. На рис. 9 приведена зави-имость процента разложения аммиака от температуры для скоростей оздушно-аммиачной смеси 0,5 л/мин (кривая *I*), 2 л/мин (кривая *II*) 4 л/мин (кривая *III*), а на рис. 10 — зависимость процента разложения ммиака от скорости воздушно-аммиачного потока при температурах 00 С (кривая *I*), 700°С (кривая *II*) и 800°С (кривая *III*).

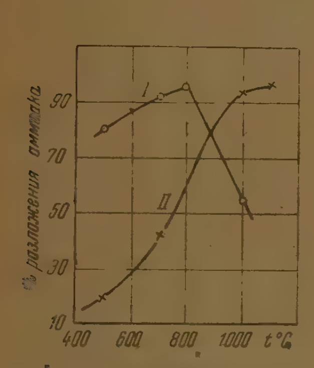


Рис. 8. Сопоставление кривой зависимости выхода окиси азота от температуры (*I*) с кривой зависимости степени разложения аммиака от температуры (*II*). Объемная скорость газового потока 1 л/мин, диаметр сетки 1,4 см. *I* — окисление NH_3, *II* — разложение NH_3

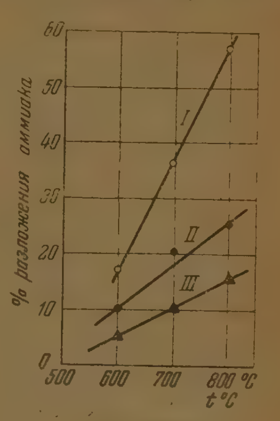


Рис. 9. Зависимость степени разложения аммиака с участием стенок кварцевого сосуда от температуры при объемной скорости газового потока воздушно-аммиачной смеси 0,5 л/мин (кривая *I*), 2,0 л/мин (кривая *II*) и 4,0 л/мин (кривая *III*). Поверхность стенок 52 см². *I* — 0,5 л/мин, *II* — 2,0 л/мин; *III* — 4,0 л/мин

Удовлетворительная воспроизводимость опытов по разложению ам-иака хорошо видна из сопоставления кривой *II* рис. 8 и кривой *I* рис. 9. ти кривые были получены в разное время разными сотрудниками.

На рис. 11 показана зависимость процента разложения аммиака от емпературы при двух скоростях газового потока азото-аммиачной смеси 8% аммиака). Кривая *I* относится к объемной скорости 0,5 л/мин, а ривая *II* — к скорости 2 л/мин.

Сопоставление данных рис. 11 и 9 приводит к заключению об участии ислорода аммиачно-воздушной смеси в экзотермическом окислении ам-иака до азота; это повышает интенсивность разложения аммиака в не-колько раз в сравнении с тем, что дает разложение аммиака в присут-твии азота.

На рис. 12 сопоставлены две кривые зависимости разложения аммиака т температуры в сосуде, свободном от платины; кривая *I* была получена условиях отсутствия сероводорода, а кривая *II* — при наличии примеси того каталитического яда. Скорость аммиачно-воздушного потока в обоих пытах была равна 2 л/мин. Из рис. 12 видно, что ничтожно малая примесь ероводорода снижает разложение аммиака больше чем в два раза. Серо-одород явно отравляет поверхность стенок кварцевого сосуда, уча-

ствующих в этом процессе. Не трудно представить себе, к чему должно привести отравление стенок сосуда сероводородом при каталитическом окислении аммиака в окись азота. В этих условиях сероводород, препятствуя разложению аммиака стенками сосуда и содействуя попаданию его на поверхность катализатора, должен повышать выход окиси азота.

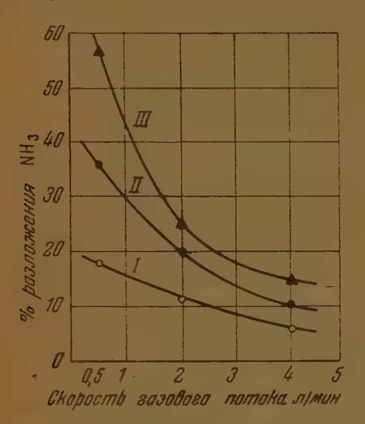


Рис. 10. Зависимость степени разложения аммиака с участием стенок кварцевого сосуда от объемной скорости газового потока воздушно-аммиачной смеси при температурах 600° C (кривая *I*), 700° C (кривая *II*) и 800° C (кривая *III*). Поверхность стенок 52 см². *I* — процент разложения NH_3 при 600°, *II* — процент разложения при 700°, *III* — процент разложения NH_3 при 800 C

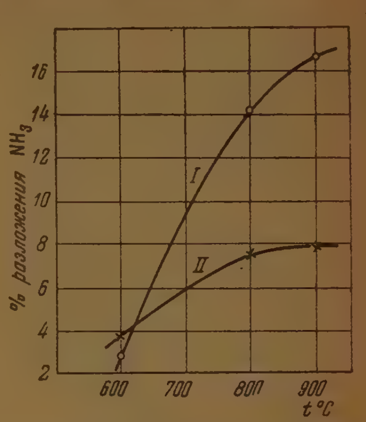


Рис. 11. Зависимость степени разложения аммиака с участием стенок кварц. сосуда от температуры, при объемной скорости газового потока азото-аммиачной смеси 0,5 л/мин. (кривая *I*) и 2 л/мин (кривая *II*). Поверхность стенок 52 см². *I* — 0,5 л/мин, *II* — 2 л/мин

Из табл. 1 видно, что так в действительности это и происходит. Результаты, приведенные в этой таблице, были получены в двух последовательно соединенных контактных аппаратах с общей поверхностью стенок, равной 176,5 см². Верхний аппарат с поверхностью, равной 59,3 см², был предварительно освобожден от платиновой сетки и распыленной платины и служил только для увеличения поверхности кварца до катализатора. Нижний аппарат содержал платину, как обычно при проведении опытов по каталитическому окислению аммиака.

Таблица 1

Скорость газового потока л/мин	Температура верхнего аппарата без катализатора C°	Температура нижнего аппарата с платин. сеткой °C	% сероводорода	% окисления аммиака в окись азота
	—	800	—	90,17
	700	800	—	63,20
	600	700	—	33,39
	600	700	0.1	49,07
0,5	600	700	—	27,76
	600	700	0.1	94,35
	500	600	—	22,01
	500	600	0.1	79,77
	800	—	—	51,46

Оба аппарата нагревались при помощи отдельных электрообмоток. Воздушно-аммиачная смесь поступала в верхний аппарат, нагревалась до определенной температуры и попадала на катализатор в нижнем аппарате. В случае применения примеси сероводорода (0,1%) вся смесь также сначала поступала в верхний, а затем нижний аппарат. До отбора пробы для анализа реакционная смесь пропускалась в течение 2—3 час.

Из табл. 1 следует, что увеличение нагретой до 700°С поверхности кварцевых стенок до катализатора приводит к понижению выхода окиси азота 90,17 до 63,2%, а прибавление 0,1% сероводорода повышает выход окиси азота с 27,76 до 94,35%, т. е. более чем на 60%.

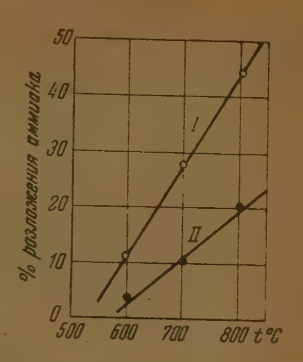


Рис. 12. Зависимость степени разложения аммиака с участием стенок кварцевого сосуда от температуры без примеси сероводорода (кривая *I*) и с содержанием в воздушно-аммиачной смеси 0,1% сероводорода. Объемная скорость газового потока 2 л/мин. Поверхность стенок 52 см². *I* — без H_2S; *II* — 0,1 % H_2S

Следует отметить, что в опытах, проведенных в тех же двух кварцевых аппаратах без платиновой сетки, было обнаружено 51,46% окиси азота, появившейся благодаря распыленной на стенке нижнего аппарата платине.

Интересно также отметить, что увеличение концентрации сероводорода до 2% дает уже значительное падение выхода окиси азота. В этих условиях отравляются не только стенки сосуда, но и платиновый катализатор, что ведет к появлению дыма нитрата и нитрита аммония, как это обычно имеет место при проскоке через сетку непрореагировавшего аммиака.

Из табл. 1 следует, что основной причиной дефиксации азота и соответствующего снижения выхода окиси азота при каталитическом окислении аммиака при чрезмерно высоких значениях температуры и длительности контактирования является окисление аммиака до азота с участием свободных от платины стенок кварцевого сосуда до катализатора.

Из всех изложенных данных, таким образом, следует, что возникновение оптимумов связано не с механизмом основного каталитического процесса, а с побочной реакцией, от которой, однако, трудно полностью избавиться. Так, в ряде работ внешний обогрев стенок всего сосуда или только части его до катализатора не производился вовсе, а оптимумы и связанная с ними дефиксация все же оставались. Объясняется это тем, что сильный разогрев катализатора (800°С и выше) неизбежно ведет к нагреву стенок перед катализатором до 400—600°С, т. е. до температур, при которых уже имеет место (см. рис. 8) значительное разложение аммиака, особенно при чрезмерно малых скоростях газового потока.

Наиболее надежным средством борьбы с вредным влиянием стенок сосуда до катализатора было бы, как это следует из данной работы, полное покрытие обогреваемых частей стенок сосуда платиной или другим материалом, инертным или способствующим не разложению, а окислению аммиака в окись азота. Сказанное относится к лабораторным опытам. Что же касается заводских условий, то этот вопрос требует дополнительного изучения.

Выводы

1. Выяснена причина возникновения оптимумов по температуре и длительности контактирования при каталитическом окислении аммиака на платиновых сетках в лабораторных условиях. Этой причиной является превращение аммиака в азот до катализатора с участием стенок реакционных сосудов. Это превращение особенно интенсивно происходит при высоких значениях температуры и большой длительности контактиро-

вания, что ведет к возникновению оптимумов и линейной связи между ними в таких условиях.

2. Выяснена причина повышения выхода окиси азота при введении небольших примесей яда — сероводорода на 5—6 [6] и даже на 20—30% [7]. Сероводород отравляет стенки реакционной трубки, расположенные до платинового катализатора, и таким путем снижает процент разложения аммиака и повышает, соответственно, степень превращения его в окись азота.

3. Выяснена причина активации катализатора путем пропускания через него реакционной смеси при оптимальных для получения окиси азота условиях температуры (800°С) и длительности контактирования. В этих условиях значительно увеличивается поверхность катализатора благодаря, главным образом, покрытию стенок сосуда распыленной платиной, что одновременно ведет к уменьшению величины свободной поверхности стенок, к снижению, следовательно, процента разложения аммиака до попадания его на катализатор и к соответствующему росту выхода окиси азота.

4. Из того, что для основного каталитического окисления аммиака в окись азота оптимумы и линейная связь между ними не характерны, следует вывод о необходимости пересмотра и корректива теорий, базирующихся на этих оптимумах; необходимо также улучшение методики лабораторных и заводских исследований с учетом того, что на стенках реакционной аппаратуры имеет место окисление аммиака до азота и окиси азота (распыленный катализатор). Был предложен способ устранения этого недостатка.

5. В результате участия кислорода в дефиксации азота свободными от платины стенками сосуда происходит (до катализатора) не разложение, а окисление аммиака до азота, если условия температуры и длительности контактирования в неоптимальных условиях этому благоприятствуют. Такое окислительное разложение аммиака имеет гетерогенно-гомогенный механизм [17]: стенки сосуда только зарождают гомогенное окисление аммиака в азот до катализатора; аналогичный процесс имеет место, как это в нашей [11] и других работах [12] установлено, и за катализатором. В целом каталитическое окисление аммиака представляет собой сложный гетерогенно-гомогенный процесс. Однако место и механизм образования окиси азота остались невыясненными и в данном исследовании.

Академия Наук УССР
Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского
Киев

Поступила
27.XI.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Маляревский и Н. Маляревская-Кобаченко, Журн. прикл. хим. 2, 7, 1925.
2. L. Andrussow, Z. angew. Chem., 39, 321, 1926; Ber., 59, 458, 1926.
3. Н. Е. Ададуров и Р. Я. Вайншенкер, Укр. хим. журн., 5, 1, 1930.
4. И. М. Либинсон, Журн. прикл. хим., 8, 342, 1931.
5. Г. К. Боресков, Журн. прикл. хим., 5, 2, 1932.
6. J. Yee a. P. Emmett, Journ. Ind. a. Eng. Chem., 23, 1090, 1931.
7. М. В. Поляков, Ф. М. Вайнштейн и Л. А. Костюченко, Изв. ИФХ АН УССР, 14, 1947.
8. M. Bodenstein G. Büttnen, Z. angew. Chem., 47, 364, 1934.
9. W. Krauss u. H. Schuleit, Z. Phys. Chem. 45. 1, 1940.
10. J. A. Christiansen, Handbuch d. Katalyse, 3, 300, 1943.
11. М. В. Поляков и Ф. М. Вайнштейн, Журн. физ. хим., 15, 2, 1941.
12. В. И. Атрощенко и С. И. Каргин, Технология азотной кислоты, Госхимиздат, 1949.
13. М. Боденштейн, Сборник «Окисление аммиака», ОНТИ, 1936, 119.
14. В. И. Атрощенко, Жрун. прикл. хим., 8, 25, 1935.
15. В. И. Атрощенко и Е. Г. Седашева, Журн. прикл. хим., 14, 500, 1941.
16. Л. Е. Апельбаум и М. И. Темкин, Журн. физ. хим., 22, 2, 1948.
17. М. В. Поляков, Усп. химии, 3. 351, 1948.

ИСТИННАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ СИСТЕМЫ ФЕНОЛ—ВОДА В ОБЛАСТИ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

К. Г. Хомяков, В. А. Холлер и М. А. Некрашевич

Согласно теории В. К. Семенченко [1] фазовые переходы второго ...да следует определить, как критические явления в обобщенном ...ысле слова, которым соответствует точка прекращения на кривой ...$=X_i(T)$, где под X_i разумеется обобщенная сила. Общим для всех кри...ческих явлений и фазовых переходов II рода является прохождение ...рез максимум таких дифференциальных величин, как истинная тепло...кость, термический коэффициент расширения и т. д.

С точки зрения В. К. Семенченко область критических явлений ...жидких растворах также должна быть причислена к фазовым пере...дам II рода. Экспериментального материала, характеризующего пове...ние двойных жидких систем в критической области, который мог бы...ть использован для проверки теории В. К. Семенченко, не имеется, ...исключением, разве, работ Скарпа [2] и Фридлендера [3], обнару...вших увеличение температурного коэффициента вязкости в критиче...ой точке смешения жидкостей.

В настоящей работе сделана первая попытка измерить истинную ...плоемкость системы фенол — вода в температурном интервале, захва...вающем критическую температуру смешения*.

Определение кривой истинной теплоемкости системы фенол — вода ...интервале температур 60—70 оказалось вовсе не простой задачей. ...деланные нами предварительные измерения теплоемкости методом не...рерывного нагревания в адиабатических условиях с достаточно интен...вным перемешиванием сопряженных жидких фаз не увенчались ...пехом. Основная трудность опыта, затруднявшая получение доста...чно сходящихся результатов, заключалась, повидимому, в невозмож...сти в обычном калориметре получить настолько быстрое перераспре...ление фенола и воды между фазами, чтобы в каждый момент в ...оцессе нагрева система находилась в условиях, достаточно близких ...равновесию. Однако это затруднение устраняется полностью в охлаж...ающейся системе, нагретой предварительно выше критической темпе...туры. В момент расслаивания, так же как и при более низких тем...ратурах, система всегда будет находиться в равновесии даже и при ...ачительной скорости охлаждения. Опыты, проведенные по методу ...лаждения без мешалки в герметично закрытом сосуде Дьюара, под...ердили это предположение.

Излагаемая ниже экспериментальная работа не является строго ка...риметрической и поэтому совершенно не претендует на ту степень ...чности, которая достижима в обычной калориметрии. Несмотря на ...о, работа дала возможность удачно и в то же время очень просто ...уществить впервые поставленную нами задачу — измерить ход истин-

---

* Со времени окончания настоящей работы были опубликованы две работы, ...спериментально подтверждающие теоретические выводы В. К. Семенченко. (В. К. Семенченко и В. П. Скрипов, Журн. физ. хим., 25, 362, 1951, ...К. Семенченко и Е. Л. Зорина, ДАН 73, № 2, 331, 1951.)

ной теплоемкости двойной жидкой системы в критической област[и] температур.

Начало изучения систем с ограниченной взаимной растворимостью было поло[-]жено в 1876 г. В. Ф. Алексеевым [4]. Способ определения температуры расслаива[-]ния таких систем, предложенный В. Ф. Алексеевым, является классическим пр[и] исследовании взаимной ограниченной растворимости. Способ заключается в наблю[-]дении за появлением и исчезновением молочно-белой мути в запаянной ампуле [с] жидкой смесью.

И. А. Каблуков и В. И. Малышева разработали другой — волюмометрически[й] метод для определения растворимости аналогичных смесей [5].

Из многочисленных определений критической температуры смешения и состав[а] сопряженных фаз в системе фенол — вода заслуживают внимания данные Гилл[я] и Малисова [6].

В работе Гилля и Малисова, применявших для исследования как способ [4] Алексеева, так и способ [5] Каблукова — Малышевой, критическая температура сме[-]шения системы вода — фенол определена равной 65,8 ± 0,15° С. Этими же автора[ми] показано, что кривые растворимостей в критической области идут параллельно ос[и] состава между 28 и 36% фенола, причем по правилу прямолинейного диаметр[а] В. Ф. Алексеева значение критической концентрации определяется в 34% фенола.

Теплоты смешения фенола с водой в различных соотношениях были определен[ы] Фергюссоном при температуре 71° С [7].

Расчет теплоемкости равновесной системы фенол — вода

Знание состава сопряженных фаз в системе фенол — вода и тепло[т] их образования позволяет рассчитать истинную теплоемкость этой гете[-]рогенной системы в зависимости от температуры.

Пусть имеется (при температуре t) 100 г смеси, содержащей 34 г фе[-]нола и 66 г воды. Водная фаза содержит z_1 % фенола и фенольная — z_2 % фенола.

Рассчитаем тепло, поглощаемое обеими фазами при их нагревани[и] на $dt°$. Для этой цели отделим сопряженные фазы одна от другой и [в] каждой фазе — фенол от воды.

Поглощенное тепло составит $q_{z_1} x + q_{z_2} y$, если q_{z_1} и q_{z_2} — теплот[ы] образования 1 г водной и, соответственно, фенольной фазы, а x и $y = 100 - x$ — их количества, выраженные в граммах. Полученные фено[л] и воду нагреем на $dt°$ и затем, разделив в соотношениях, отвечающи[х] составам равновесных фаз при $t + dt°$, образуем снова сопряженны[е] фазы.

Поглощенное тепло составит $(34c_ф + 66c_{H_2O})\,dt + x'q_{z_1'} + yq_{z_2'}$, где обозначения со штрихами относятся к температуре $t + dt$, $c_ф$ — тепло[-]емкость фенола и c_{H_2O} — воды.

Составы водной и фенольной фаз при $t + dt$ будут $z_1 + \frac{dz_1}{dt}dt$ и соот[-]ветственно $z_2 + \frac{dz_2}{dt}dt$. Очевидно,

$$\frac{\left(z_1 + \frac{dz_1}{dt}dt\right)x'}{100} + \frac{\left(z_2 + \frac{dz_2}{dt}dt\right)y'}{100} = 34.$$

Далее, так как $x' + y' = 100$, то $x' = x + \frac{100\frac{dz_2}{dt}dt}{z_2 - z_1}$ и $y' = 100 - x - \frac{100\frac{dz_2}{dt}dt}{z_2 - z_1}$, где x и y, в свою очередь, равны: $x = \frac{100z_2 - 3400}{z_2 - z_1}$ и $y = 100 - x = \frac{3400 - 100z_1}{z_2 - z_1}$.

Теплоты образования 1 г водной и соответственно фенольной фаз[ы] равны при $t + dt°$:

$$q_{z_1'} = q_{z_1} + \left(\frac{\partial q_{z_1}}{\partial z_1}\right)_t dz_1 + \left(\frac{\partial q_{z_1}}{\partial t}\right)_{z_1} dt$$

$$q_{z_2'} = q_{z_2} + \left(\frac{\partial q_{z_2}}{\partial z_2}\right)_t dz_2 + \left(\frac{\partial q_{z_2}}{\partial t}\right)_{z_2} dt.$$

Сотая часть общего баланса поглощенной теплоты будет представ-ть истинную теплоемкость системы:

$$c = \frac{(34c_{ф} + 66c_{H_2O})}{100} + \frac{x}{100}\left\{\left[\left(\frac{\partial q_{z_1}}{\partial z_1}\right)_t \frac{dz_1}{dt} + \left(\frac{\partial q_{z_1}}{dt}\right)_{z_1}\right] - \right.$$

$$\left. - \left[\left(\frac{\partial q_{z_2}}{\partial z_2}\right)_t \frac{dz_2}{dt} + \left(\frac{\partial q_{z_2}}{\partial t}\right)_{z_2}\right]\right\} - \left[\frac{q_{z_2} - q_{z_1}}{z_2 - z_1} - \left(\frac{\partial q_{z_2}}{\partial z_2}\right)_t\right]\frac{dz_2}{dt}.$$

Это уравнение показывает, что теплоемкость должна быстро воз-стать при приближении к критической температуре, чтобы в момент достижения стать равной бесконечности, так как при критической ипературе, хотя бы для одной точки, $\frac{dz_1}{dt} = \infty$ и $\frac{dz_2}{dt} = -\infty$. Если предельные значения $\frac{dz}{dt}$ имеют место для конечного отрезка кривой тава сопряженных фаз, то образование гомогенной системы связано наличием скрытой теплоты процесса. Определения состава сопряжен-іх фаз вблизи критической температуры никогда, однако, не достигали кой точности, которая позволяла бы утверждать что-либо определен-е на основании опыта относительно того, имеет ли место «мгновен-е» значение $c = \infty$ или же действительно переход через критическую мпературу сопровождается поглощением скрытой теплоты.

При практическом использовании уравнения для истинной теплоем-сти возможно пренебречь зависимостью теплот образования фаз от мпературы, т. е. считать собственно теплоемкость аддитивной, а для ічисления $\frac{dz}{dt}$ и $\frac{dq_z}{dz}$ необходимо представить эмпирические данные, ределяющие составы сопряженных фаз в зависимости от температуры теплоты образования их в зависимости от состава, интерполяционны-і формулами.

Составы сопряженных фаз, определенные Гиллем и Малисовым, хоро-о представляются в пределах температур 57°—65,7° уравнением вида $= B(1 - e^{-kx})$. Если начало координат перенести в точку $z_1 \approx 14{,}7\%$ $t = 57°$, то уравнение, выражающее состав водной фазы в зависимо-и от температуры, будет иметь вид

$$t = 65{,}85 - 8{,}85 \cdot e^{-(z_1 - 14{,}7)k_1},$$

е 65,85 есть критическая температура и среднее значение k_1, вычис-нное по данным Гилля и Малисова, равно 0,211.

Для фенольной фазы соответственно

$$t = 65{,}85 - 8{,}85 \cdot e^{(z_2 - 56{,}7)k_2}$$

значение $k_2 = 0{,}2312$.

Оба уравнения действительны в пределах температур 57—65,7°.

Из этих уравнений получаем

$$\frac{dz_1}{dt} = \frac{1}{k_1 \lg e} \cdot \frac{1}{65{,}85 - t},$$

$$\frac{dz_2}{dt} = -\frac{1}{k_2 \lg e} \cdot \frac{1}{65{,}85 - t},$$

ействительные от 57° вплоть до критической температуры.

Зависимость теплоты образования 1 г раствора фенола в воде по данным Фергюссона хорошо выражается в пределах от 10 до 55% фенола интерполяционным уравнением

$$-q_z = 1{,}28 + 0{,}613p - 0{,}0359p^2 + 0{,}001p^3,$$

где $p = \frac{z-5}{5}$.

В табл. 1 даны вычисленные нами при помощи приведенных выше соотношений истинные теплоемкости от 60° С и на рисунке дано их графическое изображение.

Значение $\frac{34c_ф + 66c_{H_2O}}{100}$ принято равным 0,846.

Экспериментальная часть

Экспериментально ход истинной теплоемкости воднофенольной смеси был определен нами методом охлаждения.

Воднофенольная смесь помещалась в калориметр — сосуд Дьюара на 500 мл с узким отверстием, которое герметично закрывалось резиновой пробкой. Для уменьшения испарения на поверхность жидкости наливалось несколько капель вазелинового масла, не растворяющегося в воднофенольных растворах.

Таблица 1

t °С	Истинная теплоемкость кал/град·г
60	0,962
61	1,03
62	1,082
63	1,132
64	1,276
65	1,664
65,5	2,806
65,7	5,178

Через пробку проходил термометр Бекмана со шкалой на 5° и, кроме того, тонкостенная стеклянная трубка, содержащая электрический нагреватель. Для выравнивания температуры внутри сосуда Дьюара применялись спирали из алюминиевых стружек. На алюминий фенол не действует корродирующе.

Сосуд Дьюара со взвешенным количеством нагретого выше критической температуры воднофенольного раствора предварительно размешивался от руки и потом герметично закрытый ставился в ванну с тающим льдом.

Отсчеты температуры охлаждающегося раствора начинали, когда на шкале термометра Бекмана показывался конец ртутного столбика, что происходило часа через 1 после начального перемешивания. При помощи двух секундомеров отмечались промежутки времени, требующиеся для охлаждения жидкости на 0,2°. Скорость охлаждения на 1° С была от 11 до 17 мин.

По закону охлаждения Ньютона количество тепла, теряемое телом вследствие теплообмена с окружающей средой, пропорционально времени $\Delta\tau$ и разности температур T — тела и θ — окружающей среды

$$\Delta Q = a\,(T - \theta)\,\Delta\tau. \quad (1)$$

Коэффициент пропорциональности a выражает собственно радиацию, т. е. потерю тепла в единицу времени при разности температур тела и окружающей среды, равной единице.

В то же время потерянное количество тепла ΔQ вызывает внутри сосуда Дьюара падение температуры ΔT, величина которого зависит от теплоемкости веществ, в нем заключенных, и их массы

$$\Delta Q = (K + mc)\,\Delta T, \quad (2)$$

где K — тепловое значение сосуда Дьюара, оснащенного термометром Бекмана, электрическим нагревателем и алюминиевыми стружками; m — масса исследуемой воднофенольной смеси, c — ее теплоемкость. Следовательно,

$$(K + mc)\,\Delta T = a\,(T - \theta)\,\Delta\tau, \quad (3)$$

c — искомая истинная теплоемкость воднофенольной системы определяется отсюда равной

$$c = \frac{a\,(T-\theta)\,\Delta\tau - K\Delta T}{m\Delta T}. \quad (4)$$

Таким образом в одном непрерывном опыте получались данные для расчета ряда значений теплоемкостей, близких к истинным теплоемкостям в исследуемом интер

температур. Чтобы рассчитать значения истинной теплоемкости из данных ждения, надо знать величину радиации при условиях опыта для исследуемого рвала температур и тепловое значение K пустого сосуда Дьюара с термомет- нагревателем и алюминиевыми стружками.

Радиация при той разности температур, которая имеется в процессе проведе- опыта, т. е. $a(T-\theta)$, определялась нами экспериментально при помощи элек- еского нагревателя по способу, описанному В. А. Холлер [8], а именно: в трический нагреватель, находящийся в за- енном жидкостью сосуде, подавалось такое ичество электрической энергии, чтобы она енсировала потерю тепла радиацией. При условии температура в калориметре не т изменяться.

Величина радиации в 1 сек. определяется равнения для мощности подводимого тока, ой $\Delta Q = a(T-\theta) = 0{,}2389 \cdot I \cdot V$, где I — тока, выраженная в амперах, V — напря- ие, выраженное в вольтах.

Сообщаемая нагревателю электрическая гия измерялась при помощи высокоомного нциометра ППТВ.

Значение радиации измерялось при темпе- ре 67,2 и 62,2° С (что соответствовало по- ниям по термометру Бекмана 5° и 0°) и найдено равным 0,52 кал/сек. при 67,2° С 50 кал/сек при 62,2° С. Для промежуточ- температур значения радиации интерполи- лись.

Необходимое для расчетов тепловое значе- пустого сосуда Дьюара было определено иальными опытами охлаждения с водой и найдено равным 78 кал. Мы его принима- постоянным в исследуемом интервале тем- тур. Так как тепловое значение сосуда ара зависит от наполнения, то опыты про- лись всегда с одним и тем же объемом кости.

Результаты измерений приведены на рисунке, кривая 2, где на оси дисс нанесена температура и на оси ординат — истинная теплоем- ть в калориях на градус на грамм.

Таблица 2

ература °С	Истинная теплоемкость кал/град. г.	Температура С	Истинная теплоемкость кал/град·г
7,1	$0{,}87_1$	64,5	$0{,}86_1$
6,8	$0{,}89_4$	64,3	$0{,}86_2$
6,5	$0{,}67_3$	64,1	$0{,}82_3$
6,3	1,03	63,9	$0{,}80_0$
6,1	$0{,}84_8$	63,7	$0{,}72_5$
5,9	[illegible]	63,5	$0{,}72_4$
5,7	$0{,}89_1$	63,3	$0{,}71_5$
5,5	1,48	63,1	$0{,}72_8$
5,3	1,14	62,9	$0{,}82_8$
5,1	[illegible]	62,7	$0{,}89_1$
4,9	$0{,}99_9$	62,5	$0{,}87_5$
4,7	1,09	62,1	$0{,}83_4$

Как видно из кривой рисунка, рассчитанные и экспериментально определенные истинные теплоемкости значительно отличаются друг от друга, хотя кривые полностью накладываются при их относительном смещении, т. е. выражают одну и ту же зависимость теплоемкости от температуры.

Рассчитанные значения теплоемкости могут оказаться завышенными, если принятые по данным Гилля и Мали- а значения $\frac{dz}{dt}$ при температурах, удаленных от критической, в действ- ьности имеют меньшее значение, в особенности, для $\frac{dz_2}{dt}$. Кроме то- выяснение явления значительного разброса экспериментальных точек нтервале 62—64° требует дальнейшей экспериментальной работы.

Несомненно, однако, что как расчет, так и опыт приводят к кривой теплоемкости, имеющей λ-образную форму. По опытным данным при

температуре 65,7° С значение теплоемкости для интервала 0,2° более чем в два раза превышает среднее значение для температур, далеких от критической.

Теоретические высказывания В. К. Семенченко, рассматривающего критические явления в двойных жидких системах с ограниченной взаимной растворимостью, как фазовые переходы второго рода, находят себе, таким образом, экспериментальное подтверждение.

Появление пика на кривой время охлаждения — температура воднофенольных систем (или на кривой истинная теплоемкость — температура) соответствует температуре расслаивания и поэтому может быть использовано и для построения диаграммы растворимости.

Нами были изучены некоторые смеси с определенным составом и были получены следующие температуры расслаивания:

для 34% содержания фенола — 65,7°
» 32% » » — 65,4°
» 27% » » — 65,2°
» 44% » » — 64,5°

Очевидно, что наблюдение за кривыми охлаждения дает возможность определить температуры расслаивания не менее тонко, чем наблюдение за появлением и исчезновением опалесценции.

Следует отметить, что скачки истинной теплоемкости делаются меньше по мере удаления от критической температуры расслаивания.

Выводы

1. Расчетным путем показано, что истинная теплоемкость воднофенольной системы в зависимости от температуры бысто возрастает при приближении к критической температуре и при этой температуре принимает значение бесконечности.

2. Экспериментально методом охлаждения была определена истинная теплоемкость воднофенольной системы критического состава вблизи критической температуры расслаивания (ниже и выше нее).

3. Показано, что кривая истинной теплоемкости в зависимости от температуры имеет λ-образную форму, характерную для фазовых превращений второго рода. Экспериментально обнаружены, таким образом, аномалии истинной теплоемкости и ниже и выше критической температуры расслаивания.

4. Появление пика на кривой — время охлаждения (или истинная теплоемкость) в зависимости от температуры связано с расслаиванием системы и поэтому может быть использовано для построения диаграммы растворимости жидкостей с ограниченной взаимной растворимостью.

5. Настоящая работа является первым разведочным исследованием истинной теплоемкости в критической области двойных жидких систем. Повидимому, более точное исследование таких систем возможно с применением методов микрокалориметрии и с применением электрических способов измерения температуры.

Московский
государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
1. XII. 1950

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Семенченко, Журн. физ. хим., 21, 1461, 1947, 25, 362, 1951.
2. O. Scarpa, Journ. de Chim. phys., 2, 450, 1904.
3. Friedländer, Z. f. phys. Chem., 411, 1901.
4. В. Ф. Алексеев, Журн. Русск. физ. хим. о-ва, 8, 329, 1876; 15, 195, 1883
5. И. А. Каблуков и В. И. Малышева, Труды НИИХ МГУ, 1925.
6. Hill a. Malisoff, Journ. Amer. Chem. Soc., 48, 922, 1926.
7. J. B. Fergusson, Journ. Phys. Chem., 31, 757, 1927.
8. В. А. Холлер, Вестн. Моск. гос. ун-та, № 6, 1948.

ПРИМЕНЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИНТЕНСИВНОСТИ ЛИНИЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

П. П. Шорыгин и А. Х. Халилов

Вопрос о строении молекулярных соединений еще далек от полного решения. Характер и величина сил взаимодействия между компонентами, в большинстве случаев, не установлены, а предложенные объяснения качественного характера часто являются спорными. Трудно установить прямыми опытами правильность той или иной точки зрения. В каждом отдельном случае необходимы всесторонние исследования, в том числе исследования тех изменений в состоянии компонентов, которые возникают при образовании соединения. Для изучения этих изменений могут быть полезны данные по колебательным спектрам. Деформация молекул может проявляться в смещении линий спектров, а перегруппировка атомов может быть обнаружена по исчезновению одних линий и появлению новых.

Интенсивность линий комбинационного рассеяния также может быть привлечена для решения некоторых вопросов строения молекулярных соединений. Рассмотрим результаты исследования соединения анилина с уксусной и муравьиной кислотами.

Исследования электропроводности [1], показателей преломления [2], вязкости [3], удельного веса и др. доказывают существование соединения анилина с уксусной кислотой при обычных температурах в растворах. Экстремумы изотерм различных свойств отвечают неодинаковому содержанию анилина — 20—33%, что дает основание причислить систему к частично диссоциирующим, иррациональным системам. В этой работе было проведено спектроскопическое исследование растворов анилина в уксусной и муравьиной кислотах. Это исследование основывалось на измерении интенсивности характерной для производных бензола полосы ~1600 см$^{-1}$, наблюдаемой в спектрах комбинационного рассеяния света («раман-спектрах»). Для получения спектров применялся трехпризменный спектрограф с линейной дисперсией 27 Å/мм в области 4300 Å. Ширина щели спектрографа соответствовала 20 см$^{-1}$. Возбуждение спектра производилось синей линией ртути 4358,3 Å. Измерения интенсивности линий комбинационного рассеяния производились методом фотографической фотометрии с нанесением марок почернения и микрофотометрированием на регистрирующем микрофотометре. Определялась интенсивность линий (полос) в максимуме, соответствовавшая интегральной интенсивности. За единицу интенсивности принята 1/100 интенсивности линии 459 см$^{-1}$ CCl_4 (при пересчете на равные молярные концентрации). Для каждой линии определялось среднее значение по данным 3—4 повторных измерений.

При измерении коэффициентов интенсивности полос мы пользовались методом введения добавки «внутреннего эталона». Эталонным веществом был взят CCl_4 (в отдельных случаях применялся циклогексан). Сравнение интенсивности производилось по линиям 459 CCl_4 или 1442 циклогексана; среднее значение коэффициента интегральной интенсивности у полосы 459 CCl_4 составляет 103 единицы, а у полосы 1442 циклогексана 33 единицы.

Общее представление о том, как различаются коэффициенты интенсивности полос бензольного кольца у разных ароматических соединений можно получить, рассматривая данные табл. 1, в которой приведены указанные коэффициенты для полос, лежащих в области 1000 см$^{-1}$ (соответствующих симметричному валентному колебанию кольца) и в области 1600 см$^{-1}$ [6].

Таблица 1

Соединение	Коэффициенты интенсивности полос		$k=\frac{I_{1600}}{I_{1000}}$
	$\nu_1 = \sim 1000$ см$^{-1}$	$\nu_2 = \sim 1600$ см$^{-1}$	
Толуол	65	22	0,34
Хлорбензол	—	35	—
Фенол	120	36	0,30
Анизол	—	50	—
Фенетол	—	45	—
Анилин	120	160	1,33
Бензонитрил	120	140	1,16
Ацетофенон	115	180	1,60
Нитробензол	110	220	2,00

Данные таблицы показывают, что коэффициенты интенсивности полос ~ 1000 см$^{-1}$ сравнительно мало различаются у разных монопроизводных бензола, а коэффициенты интенсивности полос ~ 1600 см$^{-1}$, напротив, сильно зависят от характера заместителя. При наличии заместителей, мало взаимодействующих с бензольным кольцом (например, алкильных групп), линия 1600 гораздо слабее линии 1000 и отношение коэффициентов интенсивности этих линий $k = \frac{I_{1600}}{I_{1000}}$ мало. При наличии сильного взаимодействия заместителей с бензольным кольцом (например, у нитробензола, ацетофенона, анилина и др.) полоса 1600 усилена, и у некоторых соединений в несколько раз интенсивнее полосы 1000. В связи с этим можно использовать данные об интенсивности полосы 1600 или отношение коэффициентов интенсивности линий 1600 и 1000 как критерий для качественного суждения о наличии взаимодействия заместителя с бензольным кольцом.

У толуола и других моноалкилбензолов коэффициент интенсивности полосы 1600 составляет 20—25 единиц, в то время как у анилина он достигает 160 единиц. Взаимодействие бензольного кольца с аминогруппой, повидимому, связано с частичным переходом электрона к бензольному кольцу за счет некоторого приближения азота к четырехвалентному положительному состоянию.

В солянокислом растворе анилина образуются ионы $C_6H_5N^+H_3$, в которых группа N^+H_3 уже мало влияет на кольцо; в соответствии с этим интенсивность полосы ~ 1600 и отношение k здесь резко понижены и приближаются к величинам, найденным у толуола.

Если бы в растворах анилина в органических кислотах анилин присутствовал в виде катионов $C_6H_5N^+H_3$, то коэффициент интенсивности полосы 1600 был бы столь же мал, как у солянокислых растворов, и отношение k было бы соответственно снижено до величин порядка 0,3. Напротив, высокая интенсивность полосы 1600 и большое значение k указывали бы на то, что основная масса молекул анилина в растворе не присоединяет протона.

Мы исследовали спектры комбинационного рассеяния растворов анилина в уксусной и муравьиной кислотах. Содержание анилина в растворе составляло около 40%.

Уксусная кислота была предварительно очищена многократным мораживанием и дестилляцией и имела температуру плавления 16,5°; равьиная кислота была обезвожена многократной обработкой возогнной щавелевой кислотой и имела удельный вес $d_4^{20} = 1{,}2194$.

Отношения k коэффициентов интенсивности полос 1600 и 1000 у исслеванных растворов приведено в табл. 2. У растворов в уксусной и мураиной кислотах значение k близко к тому значению, которое наблюдась у чистого анилина. Это говорит о том, что образования настоящих ей с органическими кислотами здесь не происходит (в отличие от раора анилина в соляной кислоте). Повидимому, в растворах образуются лекулярные соединения, которые могут быть частично диссоциированы.

Таблица 2

Система	Отношение коэффициентов интенсивности
Анилин	1,33
Анилин + муравьиная кислота . . .	1,20
Анилин + уксусная „ . . .	1,27
Анилин + соляная „ . . .	0,4

Следует заметить, что при различных соотношениях количеств анина, муравьиной и уксусной кислот (эквимолекулярные смеси и смеси избытком кислоты) не было обнаружено больших различий в коэффиентах интенсивности полос.

Тот факт, что отношение коэффициентов интенсивностей полос 1600 1000 см$^{-1}$ в уксуснокислом и муравьинокислом растворах имеет столь же льшое значение, как у чистого анлина, указывает на то, что свойства иногруппы и взаимодействие ее с бензольным кольцом в растворах щественно не нарушаются, и атом азота во всяком случае не присоедиет протона за счет перехода в четырехвалентное состояние (по крайней ре, у основной массы молекул).

Взаимодействие кислот с аминогруппой можно проследить не только полосе бензольного кольца 1600 см$^{-1}$, но и по проявлениям влияния иногруппы на другие замещающие группы, присоединенные к бензольму кольцу.

Ранее было установлено, что электроположительные свойства аминоуппы обуславливают снижение частоты валентного колебания NO_2 молекуле п-нитроанилина по сравнению с нитробензолом на 13 см$^{-1}$ резко увеличивают интенсивность полосы комбинационного рассеяния]. (Частота нитрогруппы незамещенного нитробензола в бензольном створе составляет 1348 см$^{-1}$.)

В солянокислом растворе п-нитроанилина все эти особенности чезают, что указывает на образование солянокислой соли и переход ота в четырехвалентное положительное состояние (у катиона солянослого п-нитроанилина $H_3N^+—C_6H_4—NO_2$ уже нет электроположильной группы NH_2, а группа N^+H_3 мало влияет на бензольное кольцо нитрогруппу). В то же время в уксуснокислом растворе п-нитроанилина казанные выше особенности — пониженное значение частоты нитроуппы и большая интенсивность полосы, — напротив, сохраняются, ичем здесь спектр подобен спектру ацетонового раствора п-нитроанина. Это показало, что в уксуснокислом растворе аминогруппа не приединяет протона, и заставило предположить однотипность связи моле-

кул уксусной кислоты и ацетона с аминогруппой и рассматривать комплек п-нитроанилина с уксусной кислотой не как соль, а как молекулярно соединение.

Рассмотрим подробнее результаты опытов. Спектр раствора п-нитро анилина в уксусной кислоте при возбуждении линией 4358 Å получить н удалось вследствие фотохимического разложения и появления флуорес ценции. При возбуждении линией 5460 Å был получен удовлетворитель ный спектр. В области частот валентного симметричного колебания нитро группы была найдена интенсивная линия 1316, а также вторая линия более слабая (1336).

Для того чтобы должным образом оценить эти значения, мы сопоста вим их с результатами измерения частот п-нитроанилина в других ра створителях (табл. 3). Рядом со значением частот указаны обычные визу альные оценки интенсивности в десятибальной шкале (цифры в скобках) п-нитроанилин в ацетоне в рассматриваемой области дает две линии возможной причиной появления I линии является ассоциация п-нитро анилина с растворителем; наиболее вероятной следует считать ассоциаци за счет взаимодействия с аминогруппой.

Таблица 3

Растворитель	Частоты нитрогруппы		
	I	II	III
Соляная кислота	—	—	1354 (3)
Бензол	—	1335,2 (4)	—
Ацетон	1316 (8)	1333,2 (3)	—
Уксусная кислота	1316 (6)	1336 (3)	—

Приведенные в табл. 3 цифры показывают, что в уксуснокислом р створе п-нитроанилина снижение частоты нитрогруппы, обусловленн электроположительными свойствами аминогруппы, отнюдь не исчезае

Выводы

1. Исследование спектров комбинационного рассеяния, включающ преимущественно исследование интенсивности спектральных линий (г лос), показывает, что в растворах анилина в муравьиной и уксусной ки лотах не образуется настоящих солей; повидимому, образуется молек лярное соединение. К аналогичным выводам приводит исследован спектра раствора п-нитроанилина в уксусной кислоте.

2. Данные об интенсивности полосы бензольного кольца 1600 см могут быть использованы для решения вопроса о валентном состоян атома азота, присоединенного к бензольному кольцу; данные об инт сивности полосы нитрогруппы могут быть использованы для сужден о характере заместителей, расположенных в пара-положении.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
9.XII.1950

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. П. Коновалов, Журн. Русск. физ.-хим. об-ва, 24, 440, 1892; 25, 221, 18
2. В. Я. Аносов, Изв. Института физико-химического анализа, 9, 255, 19
3. М. А. Клочко и О. П. Чануквадзе, Изв. АН СССР, сер. хим., 987, 19
4. В. Я. Аносов и С. А. Погодин, Основные начала физико-хим. анали 1947.
5. П. П. Шорыгин, Усп. хим., 22, 459, 1950.
6. А. Х. Халилов и П. П. Шорыгин, ДАН, 78, 87, 1951.

О РОЛИ ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ В КИНЕТИКЕ СОРБЦИИ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ АКТИВНЫМИ УГЛЯМИ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

И. Е. Ампилогов и А. Н. Харин

Скорость сорбции растворенных веществ обычно изучается в условиях взбалывания небольших порций раствора с адсорбентом. Например, в таких условиях [. М. Дубинин и Е. Д. Заверина изучали как функцию времени сорбцию растворенных веществ различными углями и установили, что кинетические кривые $= f(t)$ при $t \leqslant 60$ мин. удовлетворительно описываются уравнениями вида: $= bt^m$ [1, 2].

В иодной, нефтяной, эфирно-масличной промышленности и др. большое значение меет сорбция веществ слоем сорбента из потока раствора, так называемая динамиеская сорбция. В этих случаях, особенно при небольших значениях приведенного исла Рейнольдса $Re = \frac{\alpha d}{\nu}$ [3] (где α—скорость потока в см / сек., d — средний диаметр ерен сорбента в см и ν — кинематическая вязкость в $см^2$ / сек), скорость сорбции южет в значительной мере зависеть от скорости подачи вещества к зернам, что ыло отчетливо обнаружено в ряде работ А. Н. Харина и сотрудников по изучению инамики сорбции различных веществ из водных растворов [4—8].

Изучение кинетики сорбции растворенных веществ с учетом гидродинамических акторов важно для понимания закономерностей динамики сорбции растворенных еществ, оно необходимо для понимания работы аппаратуры, предназначенной для чистки, разделения и анализа растворенных веществ адсорбционными методами. Роль кинетического фактора подчеркивается в ряде работ по хроматографическому азделению и анализу веществ [9, 10].

В намеченном нами плане кинетика сорбции веществ из потока растворов очти совсем не изучалась, тогда как аналогичная проблема для газов изучена доюльно хорошо. Так, например, А. А Жуховицким и сотрудниками изучалась кинетика динамика сорбции газов, и на основе внешнедиффузионных представлений развита еория обоих явлений [11—15]. В работах А. В. Лыкова на основе подобия диффузии теплопроводности рассмотрена кинетика сорбции и десорбции паров воды различными материалами с учетом внешней и внутренней диффузии [16—18]. В ряде работ эта проблема рассматривается с точки зрения внутренней диффузии как лимитирующего фактора [19, 20].

Рассмотрим особенности кинетики сорбции растворенных веществ по сравнению с газами. В явлениях внутренней диффузии отличие прежде всего заключается в том, что растворенное вещество, проникая в поры сорбента, должно вытеснять находящиеся в них молекулы жидкой среды. На различие скорости внутренней диффузии газов и растворенных веществ также должна влиять большая разница адсорбируемости их углями [11,19]. (Коэффициент адсорбции для газов имеет значения 10^3—10^4, а для растворенных веществ 10^1—10^2).

В явлениях внешней диффузии различия в жидких и газообразных адсорбционных средах прежде всего обнаруживаются в коэффициентах внешней диффузии: так, например, в водных средах коэффициенты диффузии растворенных веществ имеют значения $D \sim 10^{-5}$ $см^2$/ сек, а для газов $D \sim 10^{-1}$ $см^2$ / сек. Это значит, что сорбция растворенных веществ может протекать длительное время при неустановившемся режиме. Своеобразие условий гидродинамики обтекания зерен адсорбента обуславливает в жидкостях гораздо большую возможность, чем в газах, образования застойных мест («мертвых зон» [22]) в слоях зерен, особенно при небольших напорах, когда режим потока ламинарен. Это последнее обстоятельство должно приводить к увеличению путей внешней диффузии и к увеличению времени установления стационарности режима сорбции. При неустановившемся режиме сорбции всякое изменение условий обтекания зерен должно заметно сказываться на скорости сорбции.

Целью настоящей работы и явилось изучение роли различных гидродинамических факторов в кинетике сорбции из растворов. В качестве адсорбата была взята уксусная кислота, динамика сорбции которой изучалась ранее [4, 5].

Определялось количество адсорбированной кислоты a из потоков раствора за время t тонкими слоями углей (в одно или несколько зерен) различного зернения

при различных удельных скоростях тока водных растворов (α) и при различных условиях обтекания. Кроме того, кинетика сорбции изучалась в условиях быстрого перемещения свободных зерен угля в больших объемах раствора.

Все растворы готовились на дистиллированной прокипяченной (для удаления CO_2) воде из химически чистой ледяной уксусной кислоты.

Экспериментальная часть

Исходные угли (березовый и антрацитовый гранулированный) отмывались соляной кислотой и водой и прокаливались, как это описано в работах А. Н. Харина и Протасова [4, 5].

Подготовленный таким образом березовый уголь (№ 7) рассеивался на фракции: 0,35 ÷ 0,3 см; 0,3 ÷ 0,2 см; 0,2 ÷ 0,15 см со средними диаметрами: 0,325; 0,25 и 0,175 см. Из антрацитового угля (№ 9) получена фракция 0,3 ÷ 0,2 см с цилиндрическими гранулами длиной до 0,5 см и их осколками (условный средний диаметр ~ 0,25 см). Из части этой фракции раздавливанием зерен и последующим рассевом была получена фракция 0,2 ÷ 0,1 см ($d = 0,15$ см), частицы которой, так же как и угля № 7, имели неопределенную форму. Характеристика этих углей следующая:

	Уголь № 7	Уголь № 9
Зольность	0,3%	3,8%
Влажность	0,2%	0,3%
Извлечено кислот при экстракции эфиром	0	0,04 мг-экв/г
Насыпной удельный вес Δ	0,19 г/см³	0,43 г/см³
Кажущийся удельный вес δ	0,32 г/см³	0,70 г/см³
Истинный удельный вес ρ	1,83 г/см³	1,93 г/см³
Пористость	82,5%	64%
Объем пор $V = \frac{1}{\delta} - \frac{1}{\rho}$	2,57 см³/г	0,91 см³/г
Ориентировочный объем микропор	0,16 см³/г	0,16 см³/г
Объем микропор в %	6,2	17,6

Методы исследования углей оставались прежними [4,5]. Объем микропор вычислялся по М. М. Дубинину [22] из адсорбции уксусной кислоты при больших концентрациях. (В наших опытах он оценен ориентировочно по последним точкам изотермы на рис. 1 ~ 2,7 $\frac{\text{мг-мол}}{\text{г}}$ при концентрации ~ 3N.)

Статическая адсорбция устанавливалась по разности исходной и равновесной концентрации после настаивания в течение трех суток определенного объема раствора с 0,4 г угля [4,5], а также разработанным нами методом определения адсорбированной уксусной кислоты экстракцией диэтиловым эфиром, оказавшимся более удобным и точным, чем метод экстракции кислот этиловым спиртом [4]. Метод экстракции эфиром заключается в следующем.

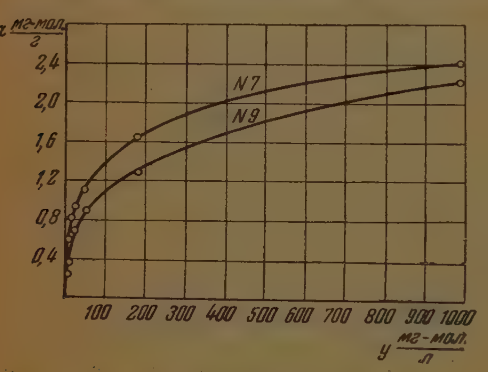


Рис. 1. Изотермы адсорбции уксусной кислоты на углях № 7 и № 9

После установления равновесной концентрации уксусной кислоты мокрый уголь взвешивался и помещался в подвеску с сифоном $П$ изображенного на рис. 2 аппарата. В колбу $К$ емкостью 100 см³ наливался определенный объем титрованного раствора щелочи и 10—15 см³ перегнанного эфира, промытого предварительно щелочью.

Колба закрывалась пришлифованным концом холодильника $Х$, к которому подвешивалась на медной проволоке подвеска $П$ с углем. Число сливаний в таком «микросоклете» достигает 200—250 в час и через 2—3 часа полностью заканчивается экстракция кислоты даже из мокрого зерненого угля *. После экстракции в колбу добавлялся спиртовой раствор фенолфталеина и избыток щелочи оттитровывался соляной кислотой. Из определенного таким образом коли-

* В подвеску может поместиться до 4 см³ угля. Извлекаемая при каждом сливе кислота связывается щелочью. При работе расходуется очень мало эфира.

чества кислоты вычислялось ее содержание в жидкости, смачивающей уголь, для чего надо знать вес этой жидкости и концентрацию кислоты в ней, т. е. равновесную концентрацию.

Обе изотермы изображены на рис. 1.

В пределах ошибок измерений для разных фракций одного и того же угля изотермы совпадают. При концентрациях до $\sim 60 \frac{\text{мг-мол}}{\text{л}}$ оба метода дают близко сходящиеся результаты. При бо́льших концентрациях расхождения больше и воспроизводимость результатов хуже. Найденные методом наименьших квадратов константы уравнения Лангмюра по первым четырем точкам не одинаково отражают опытные результаты (для

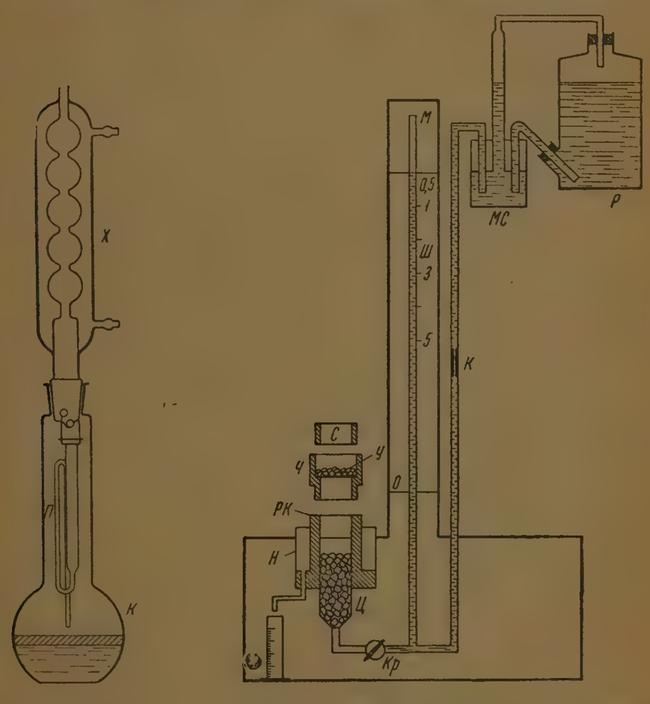


Рис. 2. Прибор для экстракции кислоты, адсорбированной углем

Рис. 3. Прибор для изучения кинетики адсорбции кислоты из потока раствора

угля № 7 лучше, чем для угля № 9), а во всей области концентраций (до $3\,N$) уравнение Лангмюра не может выразить опытные данные ни для первой, ни для второй изотермы.

Для изучения кинетики сорбции мы пользовались прибором, изображенным на рис. 3. Он состоит из резервуара для раствора P, малого сосуда с постоянным уровнем MC, трубки с капилляром K, шкалы с манометрической трубкой M, регулировочного крана K_p и рабочей чашки $Ч$, выточенной из толстостенной медной трубки с внутренним диаметром 3 см. В нее впаяна медная сетка, на которую накладывался слой угля в одно зерно Y. Навеска угля бралась равной произведению насыпного веса угля (Δ) на площадь сетки ($S = 7$ см²) и на диаметр зерен угля (d).

Уголь сверху закрывался или медной сеткой C или засыпался кусочками стекла (такого же среднего диаметра). Чашка вставлялась в толстостенное резиновое кольцо PK, надетое на стеклянный цилиндрик $Ц$, который был засыпан кусочками стекла. В некоторых опытах в цилиндрик вставлялась резиновая пробка

с отверстием и вместо чашечки в отверстие вставлялась стеклянная трубочка высотой 3 см с внутренним поперечным сечением $S = 1{,}7$ см². В трубку между медными сетками закладывался слой угля высотой в 1 см (или в 2,5 см). Во время работы жидкость стекает через края чашки (или трубки) в наружный цилиндр H и вытекает в мерный цилиндр через сливное отверстие. Во всех кинетических опытах навески сухого угля кипятились 30 мин. в дестиллированной воде и подавались мокрыми для исследования. Опыты проводились при температуре 17—20° С.

При закрытом кране K_p жидкость в манометрической трубке M достигает уровня ее в малом сосуде MC. Если кран открыт полностью, то уровень ее в трубке M будет почти на уровне слива из чашки. При таких условиях из чашки будет вытекать некоторый объем жидкости V см³/мин, который может пропустить капилляр K в минуту.

Прикрывая кран, можно уменьшить скорость тока до желаемой величины $V_{K_p} < V$, которой будет соответствовать определенный уровень жидкости в трубке M, тем более высокий, чем меньше будет скорость потока. Удельная скорость α см/мин (в слое угля) получалась из отношения $\frac{V_{K_p}}{S}$, $S = 7$ см² для опытов в чашечке (слой в 1 зерно) и $S = 1{,}7$ см² для опытов в слое в 1 см.

Для опытов с чашечкой мы пользовались двумя капиллярами. Одним для α от 0 до 2 см/мин. и другим от 2 до 16 см/мин. В начале каждого опыта устанавливалась нужная скорость по высоте жидкости в манометрической трубке. Затем в резиновое кольцо вставлялась чашечка с углем. Секундомер включался, когда жидкость появлялась за слоем угля. Объем жидкости, вытекающей в мерный цилиндр, начинал контролироваться через 1—2 мин. В нужный момент кран K_p закрывался, чашечка (или трубочка) сейчас же вынималась из цилиндрика, мокрый уголь взвешивался и в нем определялось содержание CH_3COOH методом экстракции эфиром. Для построения кинетической кривой $a = f(t)$ производилось 4—5 опытов с одним или двумя контрольными определениями. Пример воспроизводимости результатов этих определений приведен в табл. 1. Эти опыты были произведены со слоем в одно зерно (между двумя сетками) с углем № 7, $d = 0{,}25$ см; $\alpha = 1$ см/мин.; $c_0 = 7$ мг-мол/л. Навески угля равнялись $\Delta Sd = 0{,}19 \cdot 7 \cdot 0{,}25 = 0{,}332$.

Отклонения отдельных определений сорбции от средних не превышает $\pm 0{,}02$ мг-мол/г. Особенно хорошо воспроизводятся опыты со слоем в 1 см.

Средние отклонения отдельных определений можно оценить в $\pm 0{,}01$ мг-мол/г.

В табл. 2 и 3 приведены результаты опытов по адсорбции из потока раствора различными слоями углей.

В табл. 4 приведены результаты, полученные в условиях быстрого перемещения свободных зерен угля в баллонах с 10 л раствора при $c_0 = 7 \frac{\text{мг-мол}}{\text{л}}$. Для этого две навески угля № 7 по 0,3 (или 0,6 г угля № 9), прокипяченные в воде, помещались в две стеклянные трубочки диаметром 2 см и длиной 6 см. Концы трубок закрывались медными сетками. Трубки прикреплялись в вертикальном положении медной проволокой к длинной стеклянной палочке, при помощи которой они опускались и поднимались в баллоне со скоростью 10—15 см в сек. При такой скорости обтекания зерен раствором приведенное число Рейнольдса достигает нескольких сотен, и режим обтекания должен быть турбулентным.

Через определенное время трубки быстро вынимались из раствора и в угле определялось содержание кислоты методом экстракции эфиром.

Таблица 1

Опыты для построения одной кинетической кривой со „слоем в одно зерно“

Адсорбировано $a \frac{\text{мг-мол}}{\text{г}}$		Продолжительность опыта, мин.
0,154	0,15	10
0,152		10
0,244	0,23	30
0,208		30
0,302	0,30	60
0,297		60
0,421	0,42	180
0,417		180

Концентрацию в расчетах можно было принимать за постоянную, равную исходной, так как ее изменения во время опытов были ничтожны. Например, в опытах с углем № 7 максимальное изменение ее может

Таблица 2

Количество адсорбированной кислоты $a\,\frac{\text{мг/мол}}{\text{г}}$ углем № 7 из тока раствора с $c_0 = 7\,\frac{\text{мг/мол}}{\text{л}}$

t, мин.	Условия								
	Слой в одно зерно — 0,233 г					Слой в 1 см 0,323 г			
	d, см								
	0,175					0,175			
	$\alpha\,\frac{\text{см}}{\text{мин.}}$								
	0,5	1	3	8	16	0,5	1	3	8
10	0,18	0,19	0,23		0,25		0,13		0,23
30	0,28	0,32	0,36	0,40	0,43		0,29		0,41
60	0,33	0,38	0,43	0,49	0,47		0,39		0,50
90	—	—	—	—	—		0,46		—
120	0,39	0,46	0,51	0,57	—		0,50		0,58

t, мин.	Условия								
	Слой в одно зерно — 0,332 г.					Слой в 1 см — 0,323 г			
	d, см								
	0,25					0,25			
10	0,10	0,15	0,17	—	0,19	0,075	0,10	0,14	0,21
30	0,19	0,23	0,29	0,31	0,32	0,17	0,205	0,27	0,32
60	0,26	0,30	0,34	0,39	0,40	0,23	0,32	0,38	0,40
90	—	—	—	—	—	0,29	0,38	0,435	—
120	0,31	—	—	0,45	—	0,33	0,43	0,48	0,50
180	0,36	0,42	0,45	—	—	—	—	—	—

t, мин.	Условия								
	Слой в одно зерно, засыпанный стеклом 0,332 г					Слой в одно зерно на удвоенной площади (14 см²) 0,332 г			
	d, см								
	0,25					0,25			
10		0,14	0,20	0,27			0,09		
30		0,22	0,28	0,34			0,18		
60		0,31	0,36	0,41			0,26		
120		0,41	0,44	0,47			0,34		

t, мин.	Условия								
	Слой в одно зерно — 0,432 г					Слой в 1 см — 0,323 г			
	0,325					0,325			
10	0,06	0,07	0,13	0,14	0,14		0,09	0,12	0,16
30	0,12	0,15	0,21	0,26	0,27		0,19	0,23	0,26
60	0,17	0,22	0,27	0,33	0,32		0,27	0,33	0,36
90	—	—	—	—	—		0,33	—	—
120	0,26	0,29	0,33	0,37	0,38		0,36	0,39	0,43

Таблица 3

Количество адсорбированной кислоты $a\ \frac{\text{мг-мол}}{\text{г}}$ углем № 9 из тока раствора с $c_0 = 7\ \frac{\text{мг-мол}}{\text{л}}$

t, мин.	Условия			
	Слой в 1 см 0,730 г		Слой в 1 см 0,730 г	
	d, см			
	0,15		0,25	
	$\alpha\ \frac{\text{см}}{\text{мин.}}$			
	1	3	1	3
10	0,07	0,105	0,04	0,06
30	0,16	0,19	0,09	0,10
60	0,22	0,24	0,13	0,15
90	0,255	0,28	—	—
120	0,27	0,30	0,17	0,19

Таблица 4

Количество адсорбированной кислоты $a\ \frac{\text{мг-мол}}{\text{г}}$ при быстром движении зерен в 10 л раствора

t, мин.	Уголь				
	№ 7			№ 9	
	d, см				
	0,175	0,25	0,325	0,15	~0,25
10	0,40	0,26	0,19	0,15	0,09
30	0,56	0,48	0,40	0,24	0,14
60	0,61	0,58	0,51	0,31	0,19

достигать только $\frac{0{,}3\cdot 2\cdot 0{,}6}{10} = 0{,}036\ \frac{\text{мг-мол}}{\text{л}}$ $\left(0{,}6\ \frac{\text{мг-мол}}{\text{л}}\right.$ это значение статического насыщения при $c_0 = 7\ \frac{\text{мг-мол}}{\text{л}}$ по опытной изотерме).

Этим именно обстоятельством условия наших опытов отличаются от условий обычно применяемого взбалтывания угля с малыми количествами раствора, когда во время самого опыта заметно меняется концентрация, что очень осложняет теоретический анализ результатов. Однако эти опыты потребовали очень большого количества раствора уксусной кислоты.

Обсуждение результатов

Остановимся на анализе полученных результатов с точки зрения существующих теорий диффузии и кинетики сорбции.

В работах А. В. Лыкова [17,18] рассмотрена задача симметричного поглощения паров воды шарообразным телом из газообразной среды с постоянной влажностью. При этом учитывалась как внешняя, так и внутренняя диффузия. Решение этой задачи может быть рассмотрено на случай адсорбции шарообразными зернами угля.

Это решение для случая прямолинейной изотермы имеет вид:

$$\frac{a}{a_0} = 1 - 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{H^2 R^2}{\mu_n^2 (\mu_n^2 + H^2 R^2 - HR)} e^{-\mu_n^2 \tau}, \qquad (1)$$

е $H = \frac{\beta' R}{\Gamma D}$; R — радиус зерна в сантиметрах; β' — кинетический коэффи-ент внешней передачи в 1 / сек; Г — коэффициент адсорбции (безразмер-ый); D — коэффициент внутренней диффузии в см²/сек; t — время в кундах; $\tau = \frac{Dt}{R^2}$; $\frac{a}{a_0}$ — отношение количества адсорбированного веще-ва a за время t к статической адсорбции a_0, равновесной с подавае-ой концентрацией c_0, μ_n — корни характеристического уравнения: $\mu_n = -\frac{\mu_n}{HR-1}$.

Из анализа уравнения (1) вытекает, что при $HR > 10$ $\mu_n \approx n\pi$, $\frac{H^2R^2}{\mu_n^2 + H^2R^2 - HR} \approx 1$.

Для этого случая получается приближенное уравнение:

$$\frac{a}{a_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} e^{-\frac{n^2 \pi^2 Dt}{R^2}}. \qquad (2)$$

Так как в уравнении (2) ряд быстро сходится, то, ограничиваясь олько первым членом ряда и полагая $\frac{6}{\pi^2} \approx 1$, будем иметь*

$$\frac{a}{a_0} = 1 - e^{-\frac{\pi^2 Dt}{R^2}}. \qquad (3)$$

Опыты, результаты которых даны в табл. 4, ставились с намерением вести кинетику сорбции к внутридиффузионному режиму (большое HR) ри постоянной концентрации около зерен, лежащей в начальной обла-ти изотермы, которую можно принять за прямолинейную. Поэтому по езультатам этих опытов мы попытались, пользуясь уравнением (3), ценить величину коэффициента внутренней диффузии, несмотря на не-олное соответствие условий опытов с предпосылками этого уравнения.

Принимая для угля № 7 $a_0 = 0{,}60 \frac{\text{мг-мол}}{\text{г}}$

$$\left(\Gamma = \frac{a_0 \cdot \Delta \cdot 1000}{c_0} = \frac{0{,}6 \cdot 0{,}19 \cdot 1000}{7} = 16{,}3\right)$$

подставляя опытные значения a и t (в секундах) в уравнение (3), мы олучили

ля фракции $d = 0{,}325$ см: $D = 1{,}57 \cdot 10^{-6} \frac{\text{см}^2}{\text{сек.}}$ (из трех значений $\frac{1{,}68 + 1{,}63 + 1{,}41}{3} \cdot 10^{-6}$)

ля фракции $d = 0{,}25$ см: $D = 1{,}47 \cdot 10^{-6} \frac{\text{см}^2}{\text{сек.}}$,

* Такое же уравнение получил Викке, исходя из предпосылок о лимитирую-ей роли внутренней диффузии, но вместо D у него стоит $\frac{Di}{A}$ [20]. Di соответст-ует AD или в нашем обозначении ΓD, так как $A = \Gamma$.

для фракции $d = 1{,}75$ см: $D = 1{,}25 \cdot 10^{-6}\ \frac{\text{см}^2}{\text{сек.}}$,

Среднее $D = 1{,}43 \cdot 10^{-6}\ \frac{\text{см}^2}{\text{сек.}}$

и $\Gamma D = 2{,}33 \cdot 10^{-5}\ \frac{\text{см}^2}{\text{сек.}}$.

Для угля № 9 $\left(a_0 = 0{,}35\ \frac{\text{мг-мол}}{\text{г}}\ \text{и}\ \Gamma = 21{,}5\right)$

для фракции $d \approx 0{,}25$ см: $D = 0{,}57 \cdot 10^{-6}\ \frac{\text{см}^2}{\text{сек.}}$,

для фракции $d = 0{,}15$ см: $D = 0{,}42 \cdot 10^{-6}\ \frac{\text{см}^2}{\text{сек.}}$

Среднее $D = 0{,}49 \cdot 10^{-6}\ \frac{\text{см}^2}{\text{сек.}}$

и $\Gamma D = 1{,}05 \cdot 10^{-5}\ \frac{\text{см}^2}{\text{сек.}}$

Коэффициент внутренней диффузии для более плотного угля № 9 оказался меньше, чем для угля № 7. По найденным средним значениям D на рис. 4 пунктиром построены теоретические кривые [по уравнению (3)], которые находятся не в плохом соответствии с опытными кривыми (сплошные линии), особенно, если учесть неполное соответствие условий опытов (особенно формы зерен) с предпосылками вывода уравнения (3) и приближенный характер последнего. Надо полагать, что в условиях этих опытов действительно главную роль играет внутренняя диффузия.

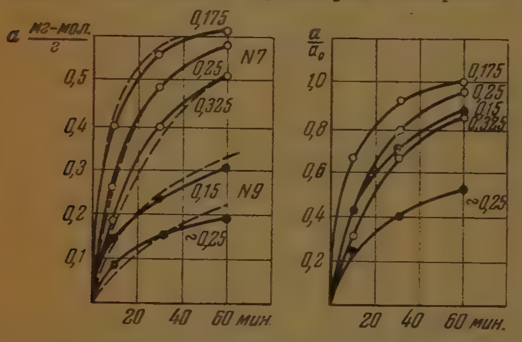


Рис. 4. Кривые кинетики адсорбции кислоты при быстром перемещении зерен угля в большом объеме раствора

Уголь № 7 насыщается гораздо быстрее угля № 9, о чем можно судить по правой половине рис. 4.

Переходя к анализу результатов, полученных при сорбции кислоты слоями угля из потока (табл. 2 и 3), прежде всего необходимо подчеркнуть, что во всех случаях для соответствующих фракций угля № 7 сорбция идет гораздо медленнее, чем при быстром перемещении зерен в растворе, даже если удельные скорости потока доводить до $16\ \frac{\text{см}}{\text{сек.}}$. Кроме того, ясно обнаруживается зависимость скорости сорбции от скорости потока и от условий обтекания зерен в слое. Для примера на рис. 5 изображены кривые $a = f(t)$ для угля № 7 с $d = 0{,}25$, полученные при сорбции из потока слоем в одно зерно при удельных скоростях от 0,5 до 16 см/мин. и для сопоставления приведена соответствующая кривая (с $d = 0{,}25$) из рис. 4 (отмеченная $\alpha \to \infty$), лежащая гораздо выше остальных. Такая же картина получается и с другими фракциями обоих углей.

На рис. 6 приведены кривые кинетики, полученные при одной и той же удельной скорости $\alpha = 1\ \frac{\text{см}}{\text{мин.}}$ с углем № 7 ($d = 0{,}25$ см) и при разных условиях обтекания зерен.

1 — кривая со слоем в одно зерно (между двумя сетками);
2 — кривая со слоем в 1 см;

3 — кривая со слоем в одно зерно, засыпанном стеклом (без верхней :п);
4 — кривая с навеской угля, как в слое в одно зерно, но на удвоен- площади (между двумя сетками);
5 — кривая со слоем в 1 см с переменой направления потока через дые 5 мин.;
6 — кривая в условиях быстрого перемещения свободных зерен угля) л раствора. Пунктирная кривая вычислена по теоретическому ура- нию (7) (см. ниже).

Все эти результаты до- вают, что в условиях бции из тока раствора зную роль играет внеш- передача как фактор, итирующий скорость бции. В этом смысле е исследование пол- тью подтверждает вы- о роли внешней пе- ачи, сделанный ранее изучения динамики бции растворенных ве- тв при $\alpha \leqslant 5\,\frac{\text{см}}{\text{мин.}}$ в ра- ах нашего коллектива 8].

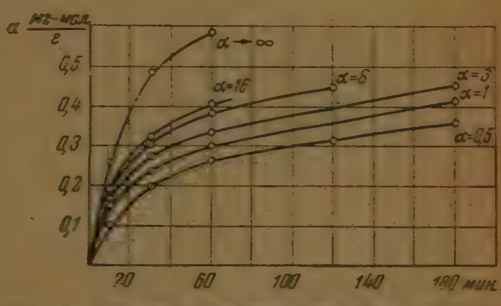
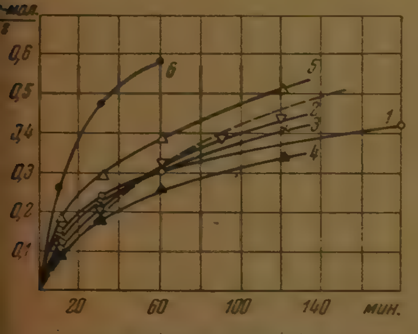


Рис. 5. Кривые кинетики адсорбции кислоты углем № 7 слоем в одно зерно между двумя сетками при разных скоростях потока раствора

Заслуживает внимания, что при работе слоя в одно зерно вначале рость сорбции быстро уменьшается и делается совсем маленькой при ьших временах (кривая *1* на рис. 6), когда насыщение угля еще еко не достигает статического.

При очень малом напоре, который имеет место в условиях этих опытов ри ламинарном потоке, водный раствор в основном протекает в больших просветах между зернами, оставаясь почти неподвижным вблизи зерен и в местах узких просветов. Если исходить из закона Пуазейля, то расход должен быть пропорционален четвертой степени «радиуса просвета» [21]. В таких застойных местах раствор обедняется сорбатом. Пути внешней диффузии становятся большими, и сорбция длительное время должна будет протекать при неустановившемся режиме, следствием чего должно быть сильное замедление сорбции с течением времени. Это и наблюдается в ходе сорбции слоем в одно зерно (кривая *1*).



6. Кривые кинетики адсорбции кислоты различных условиях обтекания зерен № 7 с удельной скоростью $\alpha = 1$ см/мин

При размещении той же навески на удвоенную площадь (табл. 2) стояния между зернами увеличиваются, пути внешней диффузии новятся еще больше и кривая кинетики (*4* на рис. 6) ложится ниже *1*. борот, засыпая зерна угля кусочками стекла и уменьшая тем самым стояния между частицами, мы достигали лучших результатов, особенно етных при больших временах (кривые *3* на рис. 6). Еще бо́льшее личение адсорбции при больших временах достигается в слое угля

в 1 см, очевидно, из-за дальнейшего улучшения условий обтекания зерен (см., например, кривую 2 на рис. 6).

Интересно, что при малых временах уголь в слое в 1 см сорбирует меньше чем слой в одно зерно (табл. 2 и рис. 6), причиной чего может быть большее понижение концентрации раствора между зернами при малых временах в слое в 1 см, чем в слое в одно зерно.

Как видно, условия обтекания зерен угля играют существенную роль в кинетике сорбции из потока раствора. Об этом же говорит и обнаруженное нами увеличение скорости сорбции в опытах со слоем угля (№ 7 — d = 0.25 см) в 1 см, в которых каждые 5 мин. изменялось направление потока (с $a = 1 \frac{\text{см}}{\text{мин.}}$) через слой угля, что достигалось быстрым перевертыванием каждый раз трубочки с углем (см. кривую 5 на рис. 6).

Внешнедиффузионная кинетика газовой сорбции удовлетворительно описывается приближенным уравнением (4) [12]

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \beta(c - y),$$

которым пользуются, в частности, А. А. Жуховицкий и сотрудники в теории динамики сорбции газов [13—15].

При $c = c_0 = \text{const}$ и при линейной изотерме: $a = \Gamma y$. Уравнение (4) дает:

$$\frac{\partial a}{\partial t} = \frac{\beta}{\Gamma}(a_0 - a),$$

где a_0 — адсорбция, равновесная с c_0 (все величины c_0, y, a_0 и a выражаются в $\frac{\text{мг-мол}}{\text{см}^3}$).

Это уравнение, как приближенное, получается из уравнения (1) при внешнедиффузионном режиме сорбции, так как при $HR < 1$ $\mu_1^2 \approx 3HR$ (см. [17], стр. 78) уравнение (1) дает приближенное уравнение:

$$\frac{a}{a_0} = 1 - \frac{6H^2R^2}{3HR(3HR + H^2R^2 - HR)} e^{-3HR\tau}.$$

Полагая $3H^3R^3 \ll 6H^2R^2$, можно написать

$$\frac{a}{a_0} = 1 - e^{-\frac{3\beta' t}{\Gamma}}.$$

Заменяя $3\beta' = \beta$, получаем уравнение

$$\frac{a}{a_0} = 1 - e^{-\frac{\beta t}{\Gamma}},$$

которое является интегральной формой уравнения (5).

Это уравнение, как и более общее уравнение (4), предполагает постоянство режима сорбции при заданных условиях, при которых β не должно зависеть от времени, что в основном выполняется при адсорбции газов из потока как слоем угля в одно зерно, так и отдельным зерном [1...]. Если же, пользуясь уравнением (7), по цифрам табл. 2 и 3, вычислять β по нашим опытам со слоем в одно зерно, то получаются не постоянные значения для данной кривой кинетики, а уменьшающиеся со временем

* В случае сорбции плоскими телами вместо уравнения (6) получается уравнение $\frac{a}{a_0} = 1 - e^{-\frac{\beta' t}{\Gamma}}$, тождественное с уравнением (7).

[illegible] при малых [illegible] скоростях потока. Это, по нашему мнению, [illegible] всего говорит о [illegible] режима при сорбции из потока [illegible] в этих условиях. Уменьшение β зависит от условий [illegible] в слое.

Например, из опытов с углем № 7 ; $d = 0.25$ мм, при $z = 1$ $\frac{см}{мин.}$ получены [illegible] значения β $\frac{1}{сек}$.

Время, мин.	[illegible]	10	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible] в одно зерно	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.14	0.12	0.16
[illegible] в одно зерно, [illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.17	[illegible]	[illegible]
[illegible] в 1 см	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	0.17	[illegible]

Наименьшие изменения β [illegible] в слое в 1 см, т. е. в условиях [illegible], которые имеют место в [illegible] сорбции.

Кроме усредненных значений β, приведенных в последнем столбце, [illegible] вычисляли усредненные кинетические коэффициенты по времени, [illegible] $z = 0.5\, z_0$, по уравнению

$$\beta_{0.5} = \frac{\Gamma}{t} \ln 2. \qquad (8)$$

Усредненные значения β, вычисленные двумя способами, более или [illegible] соответствовали друг другу или совпадали друг с другом. В табл. 5 [illegible] значения $\beta_{0.5}$ для всех опытов.

[illegible]

1 см при $z = 1$ $\frac{см}{мин.}$ для угля № 7 с различным диаметром зерен можно [illegible] по кривым рис. 7. При больших скоростях ($z = 5$ см/мин.) [illegible]

[illegible]

Таблица 5

Значения кинетических коэффициентов

d, см	$\alpha \frac{см}{мин.}$	Уголь № 7: Слой в одно зерно, $t_{0,5}$, мин.	Слой в одно зерно, $\beta_{0,5} \frac{1}{мин.}$	Слой в одно зерно, засыпанный стеклом, $t_{0,5}$, мин.	Слой в одно зерно, засыпанный стеклом, $\beta_{0,5}$, $\frac{1}{мин.}$	Слой в 1 см, $t_{0,5}$, мин.	Слой в 1 см, $\beta_{0,5}$, $\frac{1}{мин.}$	Из опытов А. Н. Харина и П. Н. Протасова по динамике сорбции CH_3COOH [4,5] $\beta \frac{1}{мин.}$	$\beta_{выч} = \frac{28,4\, D_{внешн}\, \alpha^{0,41}}{\nu^{0,41}\, d^{1,59}}$	
0,175	0,5	42	0,27			—	—	—	0,0042 $\frac{1}{сек.}$	0,25 $\frac{1}{мин.}$
	1	26	0,43			34	0,33	0,34 (при d=0,15 см)	0,0057 »	0,34 »
	3	19	0,59			—	—	—	0,0088 »	0,53 »
	8	15	0,75			16	0,70	—	0,0132 »	0,79 »
	16	14	0,80			—	—	—	—	—
0,25	0,5	106	0,11	—	—	100	0,11	0,13	0,0023 »	0,14 »
	1	60	0,19	57	0,20	57	0,20	0,20	0,0032 »	0,19 »
	3	37	0,30	36	0,31	36	0,31	0,33	0,0050 »	0,30 »
	8	28	0,40	23	0,49	26	0,43	—	0,0073 »	0,44 »
	16	26	0,49	—	—	—	—	—	— »	— »
0,325	0,5	157	0,07	—	—	—	—	—	0,0016 »	0,096 »
	1	130	0,09	—	—	78	0,14	0,15	0,0022 »	0,13 »
	3	90	0,13			50	0,22	—	0,0033 »	0,20 »
	8	44	0,26	—	—	40	0,28	—	0,0048 »	0,29 »
	16	42	0,27			—	—	—	— »	— »

Уголь № 9

Слой в 1 см

d, см	$\alpha \frac{мин.}{см}$	$t_{0,5}$, мин.	$\beta_{0,5}$, $\frac{1}{мин.}$	$\beta_{выч}$		d, см	$t_{0,5}$, мин.	$\beta_{0,5}$, $\frac{1}{мин.}$	$\beta_{выч}$	
0,15	1	36	0,41	0,0072 $\frac{1}{сек.}$	0,43 $\frac{1}{мин.}$	0,25	120	0,12	0,0032 $\frac{1}{сек.}$	0,19 $\frac{1}{мин.}$
	3	25	0,59	0,0112 »	0,67 »		80	0,19	0,0050 $\frac{1}{сек.}$	0,30 »

Из табл. 5 можно видеть, что значения $\beta_{0,5}$, найденные по кривым кинетики сорбции слоем в 1 см, почти в точности совпадают со значениями β, найденными А. Н. Хариным и II. Н. Протасовым [4, 5] по результатам динамических опытов с уксусной кислотой с применением теории А. А. Жуховицкого и сотрудников [13—15].

Удовлетворительная приложимость этой теории к динамике сорбции растворенных веществ при небольших скоростях потока объясняется относительной выполнимостью уравнения (7) при таких условиях обтекания зерен в слое, какие имеются в обычных слоях угля.

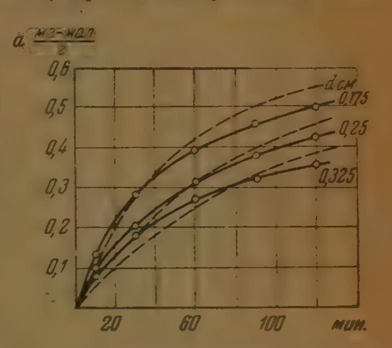


Рис. 7. Кривые кинетики адсорбции на зернах угля № 7 разного диаметра при $\alpha = 1$ см мин. и при толщине слоя в 1 см

Следует подчеркнуть, что нахождение усредненных значений β по кривым $a = f(t)$, полученным со слоем угля толщиной в несколько зерен, может оказаться более полезным, чем метод нахождения их по результатам динамических опытов [4], вследствие большей простоты. Практически это важно, так как кинетические коэффициенты играют существенную роль в расчетах динамики сорбции.

Для установления более общего вида функции $\beta = f(\alpha, d)$, чем это было сделано по нескольким результатам динамических опытов [4, 5], мы вычислили значения критериев $\mathrm{Nu} = \frac{\beta d^2}{D_{\text{внеш}}}$ и $\mathrm{Re} = \frac{\alpha d}{\nu}$ по результатам кинетических опытов со слоем в 1 см ($D_{\text{внеш}}$ — для уксусной кислоты в воде принят равным 10^{-5} $\frac{\text{см}^2}{\text{сек.}}$, кинематическая вязкость $\nu = 0{,}01$ $\frac{\text{см}^2}{\text{сек.}}$) и искали зависимости между этими критериями в форме $\mathrm{Nu} = k\mathrm{Re}^n$, как это делают в теплопередаче [23] и как ее отыскивали Л. Л. Забежинский, А. А. Жуховицкий и А. Н. Тихонов для газов [15]. На

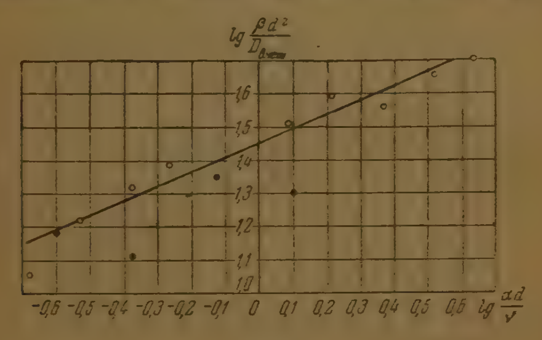


Рис. 8

рис. 8 графически показана зависимость между lg Nu и lg Re. Точками отмечены результаты, полученные с углем № 9, из которых две точки (для фракции $d \sim 0{,}25$ с гранулированными зернами) легли значительно ниже прямой, проведенной на рисунке, около которой легли другие точки для угля № 9 (с $d = 0{,}15$) и все точки для угля № 7.

Как и в динамике сорбции растворенных веществ [8], здесь обнаруживается замедленный процесс сорбции гранулированным углем (зани-

женные β), очевидно, из-за большей возможности образования «мертвых» зон [8].

Такая чувствительность к форме зерен, а также независимость усредненных значений β от сорта угля лишний раз свидетельствует о том, что в кинетике сорбции растворенных веществ из потока $\left(\text{при } \alpha \leqslant 8 \frac{\text{см}}{\text{мин.}}\right)$ в основном лимитирующую роль играет внешняя передача.

Уравнение прямой на рис. 8 имеет вид:

$$\lg \frac{\beta d^2}{D_{\text{внеш}}} = 1{,}453 + 0{,}41 \lg \frac{\alpha d}{\nu},$$

откуда

$$\beta_{\text{выч}} \left(\frac{1}{\text{сек.}}\right) = 28{,}4 \frac{D_{\text{внеш}} \alpha^{0{,}41}}{\nu^{0{,}41} d^{1{,}59}}. \quad (9)$$

Вычисленные по уравнению (9) $\beta_{\text{выч}}$ приведены в последнем столбце табл. 5. Уравнение (9) аналогично уравнению:

$$\beta = 1{,}6 \frac{D\alpha^{0{,}54}}{\nu^{0{,}54} d^{1{,}46}},$$

найденному для газов [15], и отличается от него главным образом величиной константы.

Пользуемся случаем выразить благодарность А. А. Жуховицкому и Я. Л. Забежинскому за ценные советы и постоянное внимание к нашей работе.

Выводы

1. В работе доказано, что скорость сорбции уксусной кислоты из потока водного раствора зависит от скорости потока и от гидродинамических условий обтекания зерен угля и, следовательно, от условий внешней передачи растворенного вещества сорбенту. Варьируя эти условия, можно изменять скорость сорбции веществ.

2. Обнаружены отступления кинетических кривых сорбции тонкими слоями углей (в одно или несколько зерен) из потока раствора от вычисляемых по приближенному уравнению внешнедиффузионной кинетики: $\frac{\partial a}{\partial t} = \beta(c - y)$, которое требует быстрого установления стационарности режима сорбции.

3. Обнаруженные отступления выражаются в большем замедлении сорбции во времени, чем это следует из приведенного уравнения, и степень отступлений зависит от гидродинамических условий обтекания зерен, от скорости потока раствора и от диаметра зерен угля. Невыполнение этого уравнения, даже при малых скоростях потока раствора $\alpha \leqslant 3$ см/мин, должно быть в первую очередь объяснено большими временами установления стационарности режима сорбции в растворах, обусловленными малыми коэффициентами диффузии в жидкостях и особенностями гидродинамики обтекания зерен.

4. При небольших скоростях потока ($\alpha \leqslant 3$ см/мин.) уравнению внешнедиффузионной кинетики лучше всего соответствуют опытные кривые, полученные со слоем угля в несколько зерен (слой в 1 см), из-за меньших путей диффузии в этих условиях.

5. Усредненные кинетические коэффициенты, найденные по кривым кинетики со слоем в 1 см, совпадают с ранее найденными значениями β по динамическим опытам с уксусной кислотой [4, 5].

6. Доказано, что кривые кинетики сорбции $a = f(t)$, полученные при быстром перемещении зерен угля в большом объеме раствора с кон-

трацией, лежащей в почти линейной части изотермы, проходят чительно выше кривых для соответствующих фракций угля, получен- с при адсорбции тонкими слоями угля из потока раствора, и не плохо адываются в рамки приближенного уравнения внутридиффузионной етики сорбции: $\frac{a}{a_0} = 1 - e^{-\frac{\pi^2 Dt}{R^2}}$, по которому были вычислены коэф- иенты внутренней диффузии уксусной кислоты в зернах двух сортов я.

Педагогический и учительский институт
Краснодар

Поступила
23 XII 1950

ЛИТЕРАТУРА

М. М. Дубинин и Е. Д. Заверина, Журн. физ. хим., 4, 257, 1933.
М. М. Дубинин, Физико-химические основы сорбционной техники, Госхимтехиздат, 1935.
Я. Л. Забежинский, Журн. физ. хим., 13, 1858, 1939.
А. Н. Харин и П. Н. Протасов, Журн. физ. хим., 22, 1219, 1948.
П. Н. Протасов, А. Н. Харин, Л. М. Войтко, Т. Г. Боголю-бова и Л. Г. Свинцова, Журн. физ. хим., 24, 182, 1950.
А. Н. Харин и Л. М. Войтко, Журн. прикл. хим., 22, 835, 1949.
А. Н. Харин и Л. М. Войтко, Журн. прикл. хим., 22, 1191, 1949.
Л. М. Войтко и А. Н. Харин, Журн. прикл. хим., 22, 1237, 1949.
М. М. Сенявин, Успехи химии, 18, 203, 1949.
«Хроматография», Сборник статей под ред. М. М. Дубинина, 1949 (Статья Г. Томаса, Хроматография как проблема кинетики).
А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский и А. Н. Веничкина, Журн. физ. хим., 15, 174, 1941.
Я. Л. Забежинский, Журн. физ. хим., 17, 32, 1943.
А. А. Жуховицкий, Я. Л. Забежинский, и А. Н. Тихонов, Журн. физ. хим., 19, 253, 1945.
А. Н. Тихонов, А. А. Жуховицкий и Я. Л. Забежинский, Журн. физ. хим., 20, 119, 1946.
Я. Л. Забежикнский, А. А. Жуховицкий и А. Н. Тихонов, Журн. физ. хим., 23, 192, 1949.
А. В. Лыков, Кинетика и динамика процессов сушки и увлажнения, Гизлегпром, 1938.
А. В. Лыков, Теплопроводность и диффузия в производстве кожи, заменителей и других материалов, Гизлегпром, 1941.
А. В. Лыков, Теплопроводность нестационарных процессов, Госэнергоиздат, 1948.
G. Damköhler, Z. physik. Chem., B. 174, 222, 1935.
E. Wicke, Koll. Z., 86, 167, 295, 1939; 90, 156, 1940; 93, 130, 1940.
В. Л. Александров, Техническая гидромеханика, Гостехиздат, 1946.
М. М. Дубинин, Структура и сорбционные свойства активных углей, Юбилейный сборник. Изд-во АН СССР, 1947.
М. А. Михеев, Основы теплопередачи, Госэнергоиздат, 1949.
Л. С. Лейбензон, Движение природных жидкостей и газов в пористой среде, Гостехиздат, 1947.

О РОЛИ ПОТЕНЦИАЛА НУЛЕВОГО ЗАРЯДА В НЕОБРАТИМЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Л. И. Антропов

При рассмотрении электродных процессов обычно используют равновесные потенциалы и потенциалы электродов под током или стационарные потенциалы (преимущественно при исследовании коррози металлов). Сопоставление потенциалов под током и равновесных потециалов позволяет получить сведения о роли диффузии, природе замедленной стадии электрохимической реакции и т. д. Сопоставление стационарного и равновесного потенциалов дает возможность судить о степен пассивации металла, роли анодного и катодного процессов при коррзионном разрушении и т. д.

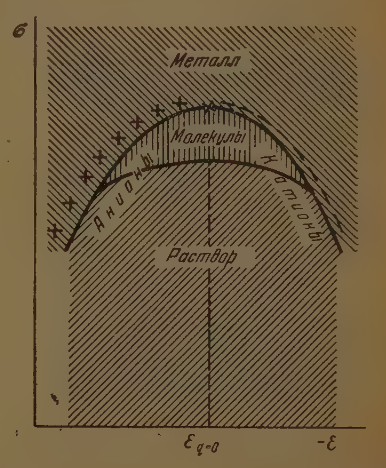


Рис. 1. Изображение электрокапиллярной кривой с указанием заряда металла и областей преимущественной адсорбции анионов, катионов и молекулярных веществ

В этой статье показывается, что более полная картина электродн явлений может быть получена при учете также и потенциала нулев заряда (нулевой точки металла), который уже использовался в отдельн случаях, при рассмотрении явлений перенапряжения [1] и электров становления органических соединений [2].

Нулевая точка разграничивает, как известно, области потенциал отвечающих положительно и отрицательно заряженным поверхност металла, а вместе с тем и области преимущественной адсорбции анио и катионов. Ее положением определяется также и область потенциал внутри которой способны адсорбироваться молекулярные вещест Для ртути, например, нулевая точка лежит при потенциале — 0,2 по водородной шкале (рис. 1). При потенциалах более положительн чем — 0,21 V, т. е. слева от нулевой точки (в области положител заряженной поверхности металла), должна наблюдаться преимущест ная адсорбция анионов. Их поверхностная концентрация растет по м удаления от максимума электрокапиллярной кривой. Справа — в обла потенциалов более отрицательных, чем потенциал нулевого заряда должна наблюдаться преимущественная адсорбция катионов, облегч

щаяся по мере увеличения отрицательного заряда металла. В области отенциалов, примыкающих к нулевой точке, обычно адсорбируются олекулярные вещества; при удалении от максимума электрокапиллярной кривой в ту или иную сторону их поверхностная концентрация меньшается и может сделаться равной нулю (потенциал десорбции).

Картина, подобная описанной, должна наблюдаться и на других металлах с той разницей, что положения нулевых точек будут, конечно, ными, чем в случае ртути.

Из изложенного следует, что отклонение электродного потенциала, ри котором совершается тот или иной процесс, от нулевой точки металла электрода должно определять поверхностные концентрации как прямых участников реакции, так и веществ, способных влиять на ее ход. Это обстоятельство будет сказываться на протекании самых различных процессов, в том числе и на электровыделении водорода, электрокристаллизации металлов, коррозии металлов и электровосстановлении органических веществ. Исходные данные, необходимые для выяснения характера влияния положения нулевой точки на ход перечисленных процессов, собраны в табл. 1. В ней указаны величины нормальных потенциалов (ε°), потенциалов нулевых зарядов ($\varepsilon_{q=0}$), стационарных потенциалов (ε_s) и катодных потенциалов при выделении водорода ${}_{\mathrm{H}}\varepsilon_i$ — при плотности тока $1\cdot10^{-2}$ А/см²) и соответствующих металлов ${}_{\mathrm{Me}}\varepsilon_i$ — при технических плотностях тока).

Таблица 1

Металл	ε_0	$\varepsilon_{q=0}$	ε_s	${}_{\mathrm{H}}\varepsilon_i$	${}_{\mathrm{Me}}\varepsilon_i$
Ni	−0,23	±0,0	−0,027	−0,61	−0,75
Zn	−0,762	−0,63	−0,750	—	−0,90
Ag	+0,800	+0,05	+0,216	—	+0,75
Cd	−0,402	−0,9	−0,487	−0,90	−0,41
$Pt(H_2)$	±0,00	+0,28	—	−0,30	—
Hg	+0,86	−0,21	—	−1,20	—
Tl	−0,336	−0,80	−0,35	−0,71	—
Pb	−0,127	−0,67	−0,33	−1,05	−0,2

Примечание. При составлении таблицы величины потенциалов нулевых зарядов были взяты из работ ряда авторов [3], нормальные потенциалы — из справочника [4], стационарные потенциалы — из работы Г. В. Акимова и Г. Б. Кларк [5] Ni, Zn, Ag, Cd) и из данных нашей лаборатории (Tl, Pb) *, катодные потенциалы ри выделении металлов — из монографии Н. А. Изгарышева [6] и руководства . И. Лайнера и Н. Т. Кудрявцева [7], катодные потенциалы при выделении водорода были измерены в нашей лаборатории.

Роль потенциала нулевого заряда металла в явлениях перенапряжения

Представление о потенциале нулевого заряда металла неоднократно [1] привлекалось при истолковании влияния добавок на перенапряжение водорода.

На рис. 2 сопоставлены катодные потенциалы при выделении водорода (перенапряжение) и потенциалы нулевых зарядов, металлов, служащих катодами. Рисунок показывает, что одна величина катодного потенциала еще не позволяет делать каких-либо заключений о природе преимущественно адсорбирующихся астиц. Так, например, можно было бы ожидать, что на таллии, катодный потенциал которого значительно отрицательнее, чем платины, должна идти преимущественная адсорбция катионов. В действительности, как это вытекает из взаимного расположения ${}_{\mathrm{H}}\varepsilon_i$ и $\varepsilon_{q=0}$, на таллии должны адсорбироваться, вплоть до самых высоких плотностей тока, анионы, а на платине, даже при незначительных токах,— атионы. Из того же рисунка следует, что на никеле, серебре, платине, ртути и

* Эти и другие измерения, использованные в настоящем сообщении, были роизведены В. В. Листопадовым.

свинце практически при всех значениях плотности тока, за исключением весьма малых величин, будет происходить избирательная адсорбция катионов. На таллии, напротив, до весьма больших плотностей тока должны адсорбироваться, главным образом, анионы; лишь после плотности тока, большей чем $1 \cdot 10^{-2}$ А/см², следует ожидать адсорбции катионов. На кадмии в области обычных плотностей тока должна совершаться преимущественная адсорбция поверхностно-активных молекулярных добавок.

Таким образом, учет потенциала нулевого заряда металла и сопоставление его величины со значением катодного потенциала позволяет заранее определить ту группу добавок, которая должна наиболее заметно адсорбироваться поверхностью

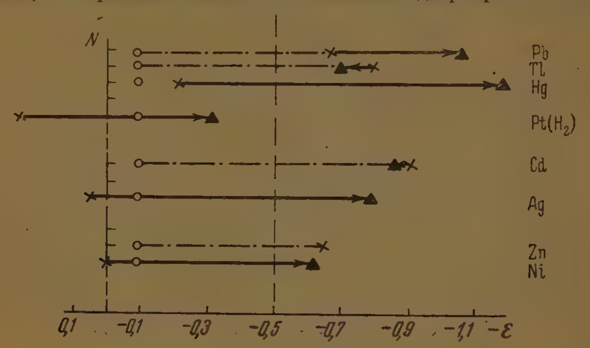


Рис. 2. Взаимное расположение величин катодных потенциалов при выделении водорода на различных металлах (${}_{\rm H}\varepsilon_i$ — ▲) и их потенциалов нулевых зарядов ($\varepsilon_{q=0}$ — ×). Значения ${}_{\rm H}\varepsilon_i$ получены в 0,1N серной кислоте при плотности тока $1 \cdot 10^{-2}$ А/см²

катода и оказывать влияние на величину перенапряжения. При этом, если $\varepsilon_{q=0} > {}_{\rm H}\varepsilon_i$, то следует ожидать преимущественной адсорбции катионов, если $\varepsilon_{q=0} < {}_{\rm H}\varepsilon_i$, то преимущественно адсорбируются анионы и, наконец, при близких $\varepsilon_{q=0}$ и ${}_{\rm H}\varepsilon_i$ — молекулярные добавки.

Роль потенциала нулевого заряда при электрокристаллизации металлов

На рис. 3 показано взаимное расположение нулевых точек и катодных потенциалов при электролитическом выделении никеля, цинка, серебра, кадмия, таллия и свинца из растворов их простых солей. Из рисунка следует, что катодные потенциалы при выделении никеля и цинка сдвинуты вправо от нулевой точки соответствующего металла ($\varepsilon_{q=0} > {}_{\rm H}\varepsilon_i$) и отвечают отрицательно заряженным поверхностям металла. Поэтому следует ожидать, что при выделении указанных металлов природа аниона применяемой соли не должна иметь особого значения. Величина поляризации и структура электролитических осадков могут быть в этом случае изменены, вероятно, путем введения катионных добавок, а для цинка — также и молекулярных (для него $\varepsilon_{q=0}$ не очень далек от ${}_{\rm Me}\varepsilon_i$). Напротив, при осаждении серебра, кадмия, таллия и свинца, катодные потенциалы которых лежат левее нулевых точек ($\varepsilon_{q=0} < {}_{\rm Me}\varepsilon_i$ и поверхность металла заряжена положительно), природа аниона должна играть решающую роль. Для перечисленных металлов при подборе добавок в гальваническую ванну следует в первую очередь обратить внимание на вещества, содержащие поверхностно-активные анионы.

Богатый опыт гальванотехники подтверждает эти положения [7]. Достаточно хорошо известно, что именно при кадмировании и свинцевании приходится обращать особое внимание на природу аниона соли

то время как при никелировании последняя не играет существенной ли*. Литературные данные по выделению таллия [8] также говорят значительном влиянии природы аниона на структуру и катодный тенциал.

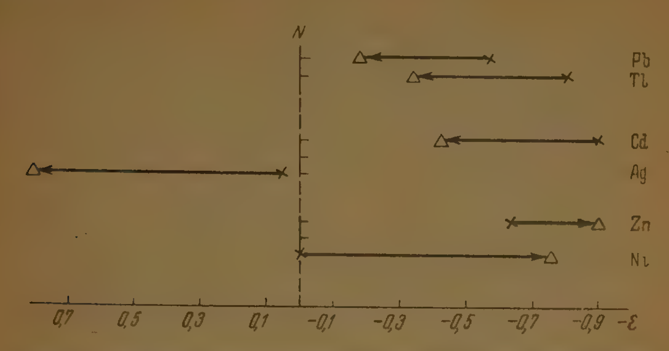


Рис. 3. Взаимное расположение катодных потенциалов при выделении различных металлов (${}_M\varepsilon_i$ — △) и их потенциалов нулевых зарядов ($\varepsilon_{q=0}$ — ×). Значения ${}_M\varepsilon_i$ относятся к составам и плотностям тока, применяемым в промышленности

Роль потенциала нулевого заряда в явлениях коррозии

Как уже упоминалось, сравнение нормальных потенциалов металлов их стационарными потенциалами в различных водных средах позволяет яснить степень пассивации и прочность пассивирующей пленки [9]. скольку концентрация ионов металла, отвечающая стационарному тенциалу, значительно ниже 1 г-иона в литре, естественно, что в сутствие пассивирующей пленки ε_s должен быть отрицательнее ε°; ратное соотношение указывает на заметную пассивацию.

Сопоставление потенциала нулевого заряда данного металла с его ационарным потенциалом позволяет получить дополнительные сведения коррозионном процессе. На рис. 4 нанесены значения нормальных и ационарных потенциалов, а также потенциалов нулевых зарядов. сунок показывает, что в случае кадмия, ртути, таллия и свинца и потенциалах, отвечающих коррозионному процессу, поверхность талла обладает высоким положительным зарядом, что практически ключает адсорбцию катионов. Здесь скорость коррозионного процесса лжна в первую очередь зависеть от природы присутствующих в створе анионов. Природа катионов, не вступающих в электрохимическое взаимодействие с корродирующим металлом, не играет какой-бо роли. Поиски ингибиторов для перечисленных металлов должны ть направлены поэтому в сторону веществ, содержащих поверхностно-тивные анионы. При коррозии никеля, цинка и ряда других металлов едует ожидать, судя по характеру взаимного расположения стационрных потенциалов и нулевых точек (рис. 4), обратной картины — фективными должны быть добавки катионного типа.

Изложенное справедливо лишь в случае коррозии чистых металлов. актически более важен процесс коррозии технических металлов, ущий за счет работы гальванических микроэлементов. Скорость коррозии в этом случае лимитируется либо катодным процессом, либо одным, либо, наконец, осуществляется так называемый смешанный нтроль, когда интенсивность коррозионного разрушения зависит от

* Необходимо, однако, отметить, что по некоторым данным природа аниона зывается на величине поляризации при выделении цинка [7].

обеих частных реакций [9]. Обычно принимается, что заметное воздействие анионов на скорость коррозии служит доказательством анодного контроля; преимущественное влияние катионов, напротив, указывает на основную роль катодного процесса. В то же время в литературе не раз отмечалось, что это предположение не всегда согласуется с опытными данными [10]. Так, например, при протекании коррозии за счет работы гальванического микроэлемента, характеризующегося малой анодной поляризацией и высоким перенапряжением водорода, часто наибольшее действие оказывают анионные добавки, тогда как следовало

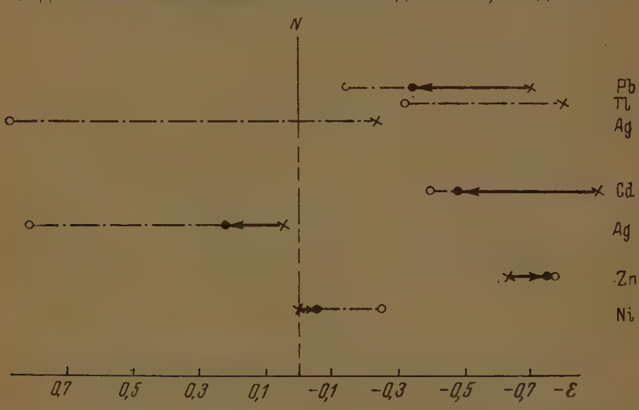


Рис. 4. Взаимное расположение потенциалов нулевых зарядов ($\varepsilon_{q=0}$ — ×), нормальных (ε_0 — ○) и стационарных (ε_s — ●) потенциалов различных металлов. Данные по стационарным потенциалам относятся к 0,1 N NaOH (никель, серебро, кадмий), 0,5 N NaCl (цинк) и 0,1 N H_2SO_4 (свинец, таллий)

бы ожидать катодного контроля и заметного влияния катионов. Известны также и обратные случаи — заметное влияние катионов при коррозии с анодным контролем.

При учете потенциалов нулевых зарядов металлов и сапоставления их с соответствующими стационарными потенциалами эти результаты получают естественное толкование. Теоретически мыслимы все четыре возможных случая:

а) преимущественная адсорбция анионов на анодных и катодных участках, что реализуется при следующих условиях:

$$_1\varepsilon_{q=0} < {_1\varepsilon_s} \quad \text{и} \quad {_2\varepsilon_{q=0}} < {_2\varepsilon_s};$$

б) преимущественная адсорбция катионов на катодных и анодных участках, что реализуется при следующих условиях:

$$_1\varepsilon_{q=0} > {_1\varepsilon_s} \quad \text{и} \quad {_2\varepsilon_{q=0}} > {_2\varepsilon_s};$$

в) преимущественная адсорбция катионов на катодных участках и анионов на анодных участках, что реализуется при следующих условиях:

$$_1\varepsilon_{q=0} > {_1\varepsilon_s}, \quad {_2\varepsilon_{q=0}} < {_2\varepsilon_s};$$

г) преимущественная адсорбция анионов на катодных участках и катионов на анодных участках, что реализуется при следующих условиях:

$$_1\varepsilon_{q=0} < {_1\varepsilon_s}, \quad {_2\varepsilon_{q=0}} > {_2\varepsilon_s}.$$

В качестве примера приведены модели (рис. 5), построенные на юванни рис. 4 и иллюстрирующие на конкретных металлах два по-эдних возможных случая.

Изложенный здесь подход к изучению процессов коррозии кратко жет быть сформулирован следующим образом.

Сопоставление стационарных потенциалов двух металлов, образующих цущую к коррозии гальванопару, позволяет определить, какой из них рает роль катода, какой — анода. Сопоставление величин перенапря-ния водорода на катодном металле и поляризации при растворении эдного металла позволяет установить, какой процесс является опре-ляющим. Сопоставление потенциала нулевого заряда и стационарного

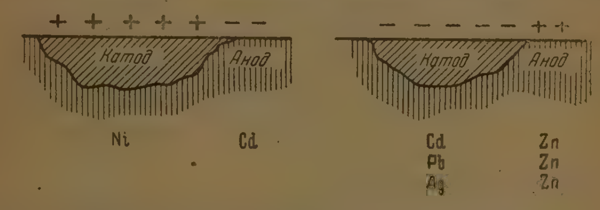


Рис. 5. Модели микроэлементов, иллюстрирующие различные случаи избирательной адсорбции на катодных и анодных участках гальванической пары

$_1\varepsilon_{q=0} > {}_1\varepsilon_s$ $\qquad$ $_1\varepsilon_{q=0} < {}_1\varepsilon_s$

$_2\varepsilon_{q=0} < {}_2\varepsilon_s$ $\qquad$ $_2\varepsilon_{q=0} > {}_1\varepsilon_s$

этенциала металлов дает возможность определить природу преимуще-твенно адсорбирующихся частиц, т. е. установить группу веществ, реди которых следует искать наиболее эффективных ингибиторов. еобходимо отметить, что в свете сформулированных здесь положений, ія предохранения данного металла от коррозии важно знание хими-эского состава его, так как способ защиты (тип добавок) будет опре-эляться природой примесей.

оль потенциала нулевого заряда металла при электровосстановлении органических соединений

Этот вопрос обсуждался нами ранее [2]; высказанные в то время оображения могут быть дополнены и детализированы в связи с новыми анными по потенциалам нулевых зарядов.

Значительный интерес представляет электровосстановление трудно осстанавливаемых органических веществ, таких как альдегиды, кетоны кислоты. Большинство литературных данных указывает на то что роцесс восстановления подобных соединений начинается не ранее чем удет достигнут катодный потенциал порядка —0,6 ÷ —0,8 V по водо-одной шкале. На рис. 6 схематически показано взаимное расположение отенциалов нулевых зарядов различных металлов и области потенциа-ов, отвечающей процессу электровосстановления. Совместное рассмот-ение рис. 1 и 6 приводит к следующим заключениям.

а) Металлы типа платины, серебра и никеля не могут быть реко-ендованы для применения в качестве катодов при восстановлении рудно восстанавливаемых соединений. При их использовании катодные отенциалы, обеспечивающие восстановление, оказываются весьма дале-ими от соответствующих потенциалов нулевых зарядов. В этих усло-иях адсорбция молекулярных веществ ничтожна и значительная доля ока (в пределе — весь ток) поэтому будет расходоваться на выделение

водорода. В качестве катодного материала здесь следует использоват металлы, нулевые точки которых расположены вблизи или внутри области потенциалов, отвечающих процессу электровосстановления. Такими металлами являются, как следует из рис. 6, ртуть, цинк, свинец, таллий и кадмий. Литературные данные по электровосстановлению органических соединений подтверждают это положение. Совершенно очевидно, что при помощи аналогичных рассуждений можно придти к заключению, что металлы типа платины, никеля и серебра могут, судя по величинам их нулевых точек, с успехом применяться при электро-

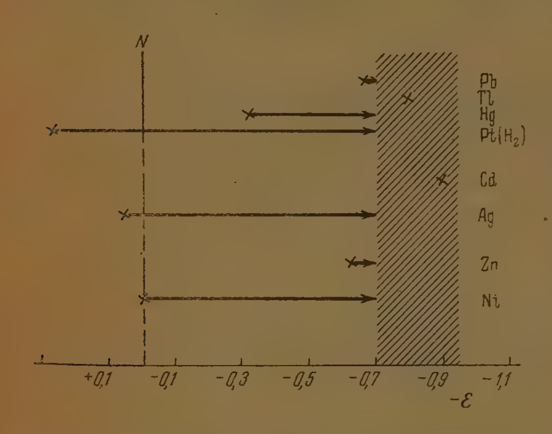


Рис. 6. Взаимное расположение потенциалов нулевых зарядов различных металлов ($\varepsilon_{q=0}$ — ×) в области потенциалов, отвечающих электровосстановлению трудно восстанавливаемых органических соединений

восстановлении легко восстанавливаемых органических веществ. Таким образом, учет величин потенциалов нулевых зарядов приводит в соответ ствии с опытом к, выводу о существовании избирательного восстановления органических веществ и дает ему естественное объяснение.

Высказанное ранее [2] предположение о возможности прекращени электровосстановления за счет вытеснения восстанавливающихся части из двойного слоя при значительном удалении от потенциала нулевог заряда металла (предельная адсорбционная плотность тока) в недавне время получило опытное подтверждение. Так, из работы Н. А. Изгары шева и И. И. Арямовой [11] следует, что при одних и тех же катодны потенциалах щавелевая кислота, восстанавливаясь на ртути, свинце амальгаме свинца, не подвергается восстановлению на платиновом железном, никелевом и медном катодах. Восстановление приходится н область потенциалов от — 0,3 до — 0,8 V, которая включает в себ потенциалы нулевых зарядов ртути (– 0,21 V) и свинца (—0,67 V) далека от нулевых точек платины, никеля и железа, имеющих положи тельные значения. В последнем случае поверхностная концентраци органических молекул, повидимому, настолько мала, что катодный про цесс сводится лишь к выделению водорода.

В диссертации Н. Т. Ваграмян [12] было показано, что деполяризую щее действие фенилгидроксиламина уменьшается по мере удалени потенциала от нулевой точки платины, служившей катодом.

Т. А. Крюковой [13] удалось экспериментально обнаружить полно прекращение электровосстановления ионов персульфата на ртутно капельном электроде при сдвиге потенциала в отрицательную сторон по сравнению с нулевой точкой ртути. Т. А. Крюкова приходит к сле дующему выводу: «Из наших опытов видно, что появление вызванног действием поля электрохимического барьера приводит, в определенны условиях, к полной остановке реакции, несмотря на увеличение нало женной поляризации». Нужно заметить, что подобный вывод был сдела нами ранее [2] на основе учета роли потенциала нулевого заряда в про

ссах электровосстановления, что, повидимому, осталось неизвестным . А. Крюковой.

б) При восстановлении многих органических веществ, наряду с про-ыми продуктами гидрирования могут получаться также продукты осстановления бимолекулярного типа, так называемые пинаконы. В одной цитированных работ [2] было указано, что для получения пинаконов, торое идет через образование промежуточных радикалов типа

$$_1 - \overset{\text{OH}}{\underset{|}{\overset{|}{\text{C}}}} - R_2,$$

необходима высокая поверхностная концентрация восста-авливаемого соединения. При этом наряду с дальнейшим процессом осстановления за счет столкновения промежуточного радикала со вто-ым атомом или ионом водорода, становится возможной встреча подобных адикалов друг с другом и объединение их в бимолекулярный продукт — инакон. Очевидно, что наиболее высокая поверхностная концентрация удет обеспечиваться при применении в качестве катодов таких метал-ов, нулевые точки которых лежат или внутри, или в непосредственной лизости к области потенциалов, отвечающих процессу восстановления. ис. 6 показывает, что образование пинаконов лучше всего должно роходить на кадмии, таллии, свинце и цинке; менее вероятен этот роцесс в случае ртутного катода (где должны преобладать простые родукты восстановления) и практически невозможен на катодах из латины, никеля или серебра. Самые различные литературные источники одтверждают это положение. Можно сослаться на работу по электро-осстановлению сорбиновой кислоты [14], где авторы приходят к ыводу, что бимолекулярные продукты получаются на катодах из адмия, цинка, свинца, ртути и олова и не могут быть обнаружены ри применении катодов из меди или серебра. По данным Слоттербека [15] аибольшее количество пинакона получается при восстановлении ацетона а свинце, осажденном на медной основе. В недавней диссертации . И. Арямовой [16] также отмечается, что значительное количество инакона получается на свинцовом катоде, обновляемом путем обменной еакции с сульфатом меди, насыщающим электролит. Тот же автор тмечает хороший выход пинакона и в случае применения цинковых атодов.

Таким образом, учет потенциала нулевого заряда позволяет установить, акие из металлов целесообразно использовать в качестве катода для роведения реакции электровосстановления в желательном направле-ии.

Выводы

1. Отмечена целесообразность учета потенциала нулевого заряда еталла при рассмотрении необратимых электрохимических процессов.

2. Рассмотрена роль потенциала нулевого заряда при процессах ыделения водорода и металлов, при коррозии и при электровосстанов-ении органических соединений.

3. Показано, что совместное рассмотрение потенциалов, отвечающих анному электрохимическому процессу (катодный потенциал, стационар-ый потенциал и т. д.) и потенциалов нулевых зарядов, участвующих нем металлов, позволяет дать истолкование многим опытным законо-ерностям и выяснить возможные пути воздействия на эти процессы.

Политехнический институт
им. С. Орджоникидзе
Новочеркасск

Поступила
6. I. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Д. Луковцев, С. Д. Левина, А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим., 13, 916, 1939; З. А. Иофа, А. Н. Фрукмин, Журн. физ. хим., 17, 268, 1944; В. А. Кузнецов, З. А. Иофа, Журн. физ. хим., 21, 201, 1947 и др.
2. Л. И. Антропов, Труды Ереванского политехн. инст. им. К. Маркса, 2, 71, 97, 1946; Труды 2-й всес. конф. по теор. и прикл. электрохимии, Киев, 138, 1949.
3. А. Н. Фрумкин, Журн. физ. хим., 5, 240, 1934; Изв. АН СССР, ОХН, 3, 223, 1945 и др.
4. Ю. Ю. Лурье. Расчетные и справочные табл. для химиков, Госхимиздат, 1947.
5. Г. В. Акимов, Г. Б. Кларк, Труды 2-й конф. по коррозии металлов, II, 33, 1943.
6. Н. А. Изгарышев, Электрохимия цветных и благородных металлов, Цветметиздат, 1933.
7. В. И. Лайнер, Н. Т. Кудрявцев, Основы гальваностегии, I, Металлургиздат, 1943.
8. F. Foerster, Z. anorg. Chem., 50, 71, 1897; O. Brown, S. McGlynn, Trans. Am. Electroch. Soc., 53, 351, 1928.
9. Г. В. Акимов, Теория и методы исследования металлов, 1945.
10. H. Hackermann, H. Schmidt, Corrosion, 5, 237, 1949.
11. Н. А. Изгарышев, И. И. Арямова, Журн. общ. хим., 28, 337, 1948.
12. Н. Т. Ваграмян, Электровосстановление в ряду нитробензол — анилин, Кандидатская диссертация, Ереван, 1949.
13. Т. А. Крюкова, ДАН, 65, 517, 1949.
14. Ch. Wilson, K. Wilson. Trans. Electroch. Soc., 80, 139, 1941.
15. O. Slotterbeck, Trans. Electroch. Soc., 92, 377, 1947.
16. И. И. Арямова, Электровосстановление кетонов, кандидатская диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1950.

…УЧЕНИЕ СВОЙСТВ РАСПЛАВЛЕННЫХ СУЛЬФИДОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ

I. СИСТЕМЫ Pb — PbS и Cu — Cu_2S

О. А. Есин и И. Т. Срывалин

Несмотря на большое значение жидких штейнов в пирометаллургии, физико-…ические свойства расплавленных сульфидов изучены к настоящему времени еще …статочно. Отклонения их от идеальных растворов исследовались преимущест-…но А. Н. Вольским и сотрудниками [1], а также Я. И. Герасимовым [2]. Ими …цено, что взаимодействие с водородом одних расплавов, например Fe—FeS, …S—CuS, Cu_2S—Bi, удовлетворительно подчиняется идеальному закону действую-…х масс, если компонентами раствора считать сульфиды и металлы; напротив, … других расплавов, в частности Ni — Ni_3S_2, Cu—Cu_2S, Cu_2S—Ni_3S_2, Cu_2S—FeS, …оказывается неприменимым.

В этих работах без специальных обоснований предполагалось существование в …плавах молекул тех или иных сульфидов. Поведение жидких фаз изучалось …ль одним экспериментальным методом, а именно: определением равновесного …тава газовой фазы для реакции расплавов с водородом. При этом не во всех …чаях достигалась нужная точность измерений. В связи с этим возникает необ-…димость в разработке и применении других независимых методов исследования, …пример электрохимического.

Настоящая работа имеет целью: во-первых, подтвердить предполо-…ние об электрохимической природе взаимодействия сульфидных рас-…авов с жидкими силикатами, впервые высказанное А. В. Ванюковым …, и, во-вторых, используя метод электродвижущих сил, проверить и …полнить данные об отклонении расплавов Pb—PbS и Cu—Cu_2S от …еальных растворов.

Методика измерений

Рассмотрение электрических и других характеристик расплавленных сульфидов …желых металлов показывает, что они, являясь полупроводниками, приближаются … своим свойствам к жидким металлическим сплавам. В пользу этого говорят, …частности, высокая удельная электропроводность сульфидных расплавов, отно-…тельное малое изменение ее при затвердевании, практически полная невозмож-…сть электролиза в чистых сульфидах [4], сравнительно небольшие теплоты обра-…зания и характерный металлический блеск.

Следует ожидать поэтому, что жидкие растворы сульфидов в металлах в сочетании …проводниками второго рода должны составить электрохимическую ячейку. Что …сается твердых сульфидов, то факт электролиза констатирован как при примене-…и водных растворов электролитов [5], [6], так и для расплавленных солей [7].

Имея в виду, что жидкие шлаки представляют собой электролиты [8], можно …едполагать, следуя А. В. Ванюкову [3], что взаимодействие их с расплавленны-… штейнами является электрохимическим. Для экспериментального обоснования …ого была выбрана более простая система. Вместо поликомпонентного штейна были …яты бинарные расплавы Pb — PbS или Cu—Cu_2S, а вместо шлака, содержащего …сьма агрессивный силикат железа, использовалось расплавленное стекло, состава: …% SiO_2, 17% Na_2O, 9% CaO, и 0,5% FeO.

Ячейка представляла собой концентрационную цепь. Одним из ее электродов …л жидкий сульфид постоянного состава (например, PbS или Cu_2S), а другим — …сплав с переменной (от опыта к опыту) концентрацией серы (т. е. Pb — S или …—S соответственно). Электролитом служило расплавленное стекло, содержащее …бавку сульфида натрия (около 10% от веса стекла). При длительном соприкос-…вении с сульфидами электролит, принятого состава, сохранял малую концентра-…ю ионов тяжелых металлов по сравнению с содержанием в нем ионов серы. …силу этого потенциал-определяющим элементом на обоих электродах являлась …ра, а не свинец или медь.

Опыты проводились в криптоловой печи (рис. 1) при температурах 1180—1300° С. …оследняя измерялась отградуированным оптическим пирометром. Колебания тем-

пературы в отдельных опытах обычно не превосходили 15°. В фарфоровых глазурованных тиглях, отделенных друг от друга прослойкой из корундовой массы, находились расплавленные сульфиды (по 15 г каждого). Над ними помещался электролит (50—55 г) указанного состава. Токоотводами служили в случае Pb—PbS силитовые, а во всех остальных — графитовые стержни. Для изоляции их от электролита применялись кварцевые трубки, опущенные в сульфидные расплавы.

Во избежание искажений, связанных с возникновением термоэлектродвижущих сил, токоотводы готовились из одного и того же материала, а внутренние и внешние концы их находились при соответственно одинаковых температурах. Специальными промерами было установлено, что величина термоэлектродвижущей силы не превосходила 10 mV. Печь закрывалась снизу наглухо, а сверху—асбестовой крышкой с отверстиями для токоотводов и определения температуры.

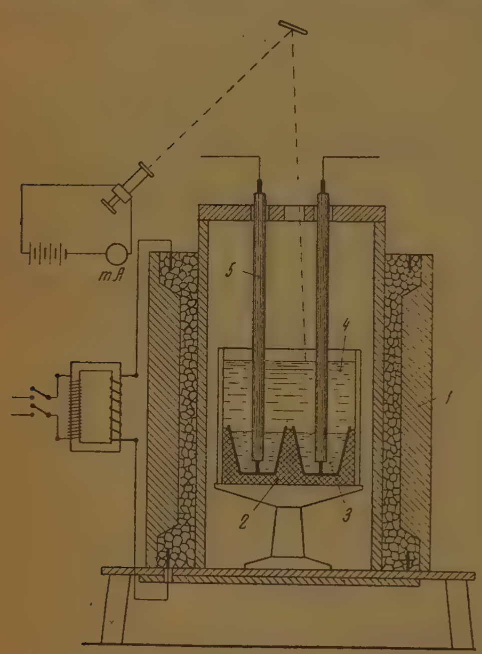


Рис. 1. Схема установки для измерения электродвижущих сил для сульфидных расплавов

1 — криптоловая печь; 2 — тигель; 3 — сульфидный расплав. 4 — жидкий электролит; 5 — токоотводы к кварцевых чехлах; 6 — оптический пирометр

Измерения электродвижущей силы цепи производились обычным компенсационным методом при помощи низкоомного курбельного потенциометра. В качестве нуль-инструмента использовался чувствительный гальванометр. Эталоном сравнения служил нормальный элемент. Для каждой заданной температуры и состава электродов производилось от 5 до 8 замеров, расхождения которых обычно не превосходили 10—15 mV. Испытание установки показало, таким образом, как существование электродвижущих сил в подобных системах, так и их достаточную устойчивость и воспроизводимость.

Результаты измерений

Система Pb — PbS

Исходными материалами служили металлический свинец (99,5% Pb) и его сульфид (~13% S). Предварительные опыты показали возможность измерений электродвижущих сил при температуре 1180° С, несмотря на заметное изменение состава расплавов со временем. Чтобы уменьшить эти изменения состава, время пребывания расплавов в печи было по возможности сокращено. Тигли помещались в предварительно разогретую печь, общая продолжительность измерений в каждом опыте не превышала 20 мин.

Вследствие расслаивания системы при охлаждении для химического анализа сплава после опыта использовалось все содержимое тигля. В табл. 1 приведены некоторые из полученных результатов. Каждое из значений

ктродвижущих сил является средним арифметическим из 5—6 измере-, а содержание серы в расплавах — средним из данных анализов до осле каждого опыта.

Таблица 1

Зависимость электродвижущей силы от состава одного из электродов для системы Pb — PbS при 1180° С. Содержание серы в другом электроде колебалось около $N_S = 0{,}44$

Атомная доля серы N_S	Электродвижущие силы E, mV		Коэффициенты активности		$-\Delta F$ кал/г-атом серы
	измеренные	вычисл. по ур-нию (1)	γ_S	γ_{Pb}	
0,0170	199	206	1,00	1,0	9230
0,0182	192	200	1,05	1,0	8860
0,0188	184	198	1,15	1,0	8480
0,0251	165	180	1,17	1,0	7610
0,0290	160	172	1,12	1,0	7380
0,0373	144	155	1,11	1,0	6640
0,0405	138	149	1,12	1,0	6360
0,0655	100	120	1,26	1,0	4610
0,0790	94	109	1,17	1,0	4330
0,0800	90	107	1,23	1,0	4250
0,103	82	91	1,07	1,0	3780
0,106	70	90	1,20	1,0	3230
0,116	73	84	1,15	0,99	3370
0,147	53	70	1,16	0,98	2440
0,170	44	60	1,18	0,98	2030
0,230	40	40,5	—	—	1840
0,300	42	24,0	—	—	1940
0,370	37	11,5	—	—	1710
0,382	22	9,4	—	—	1010

Сопоставление полученных результатов с диаграммой плавкости при-дится на рис. 2. Из него видно, что кривая электродвижущих сил еет три участка, отвечающие трем областям диаграммы. Однофазным сплавам соответствует падение электродвижущей силы с увеличением нцентрации серы, а области расслаивания — горизонтальный участок ивой.

Однако имеется некоторое несовпадение пределов расслаивания. гласно Гюртлеру [9], расслаивание жидкости при 1180° С наблюдается интервале 4,3—9,2% S (весовых), а по нашим данным — в интервале -8,5% S. Следует при этом заметить, что пределы расслаивания, най-нные различными авторами при построении диаграммы плавкости, сходятся между собой еще больше. Так, например, при температуре 40° С они составляют 4—10% S по Гюртлеру и 2,6—12% S по Коль-йеру [9].

Электродвижущие силы, рассчитанные по уравнению

$$E = 10^{-4} T \lg \frac{N'_S}{N''_S}, \quad (1)$$

е. в предположении применимости к расплавам Pb — PbS законов еальных растворов, не сильно отличаются от экспериментально полу-нных значений, особенно для расплавов, бедных серой. Об этом же ворят и величины коэффициентов активности серы (γ_S), вычисленные

при допущении, что активность серы в наиболее разбавленном раствор[е] равна атомной доле, т. е. в данном случае

$$a_S^0 = N_S^0 = 0{,}017.$$

Что касается коэффициентов активности второго компонента, т. е[.] свинца, то они были найдены из известного термодинамического соот[]ношения:

$$\lg \gamma_{Pb} = \int_0^N \frac{N_S}{N_{Pb}} d \lg \gamma_S, \quad (2)$$

графическим интегрированием. Значения γ_{Pb} близки к единице почти в[о] всем диапазоне изученных концентраций. Для сравнения данны[х] А. Н. Вольского [1] с нашими первы[е] были пересчитаны. В качестве компонен[]тов расплава принимались не Me и MeS[,] а Me и S. В этом случае уравнение ис[]следованной им реакции запишется в вид[е]

$$S_{(Me)} + H_{2(газ)} = H_2S_{(газ)},$$

что в сочетании с процессом диссоциаци[и]

$$H_2S_{(газ)} = H_{2(газ)} + \frac{1}{2} S_{2(газ)}$$

дает

$$S_{(Me)} = \frac{1}{2} S_{2(газ)};$$

откуда

$$a_S = kP_{S_2}^{1/2}$$

или

$$\frac{a_S}{a_S^0} = \left(\frac{P_{S_2}}{P_{S_2}^0}\right)^{1/2} \quad (3)$$

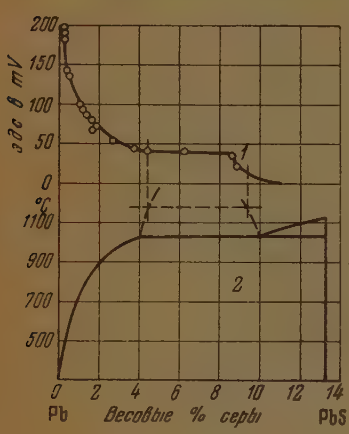


Рис. 2. Зависимость эдс: *1* — для системы Pb — PbS от состава при температуре 1200° С; *2* — в сопоставлении с диаграммой плавкости Pb — PbS

При помощи уравнения (3) и найденных А. Н. Вольски[м] равновесных значений P_{S_2} над расплавами Pb — PbS вычислялис[ь] активности серы. При этом принималась вышеуказанная нормировка[,] а именно активность считалась равной атомной доле для наиболее ра[з]бавленного раствора. В рассматриваемом случае $a_S^0 = N_S^0 = 0{,}023$.

Из сопоставления коэффициентов активности серы, вычисленных п[о] данным химического равновесия (табл. 2) и на основании измерени[й] электродвижущих сил (табл. 1) видно, что в первом случае они меньш[е] единицы и претерпевают значительные колебания (от 0,5 до 1); напро[]тив, во втором случае они больше единицы и незакономерно меняютс[я] не более чем на 26% (от 1 до 1,26).

Как известно, расслаивающиеся системы обладают положительным[и] отклонениями от идеальных растворов. Повышение концентрации сер[ы] в расплаве Pb — S приводит в конечном итоге к выделению новой фаз[ы,] богатой серой. Поэтому γ_S должен быть больше единицы и возрастат[ь] с увеличением N_S. Данные табл. 2 не удовлетворяют первому требова[]нию. Кроме того, они не согласуются и с фактом уменьшения област[и] однородности расплава с понижением температуры (см. диаграмм[у] плавкости), из которого вытекает, что γ_S обязан возрастать с падение[м]

мпературы. Повидимому, это является следствием меньшей точности ределений P_{S_2}, чем электродвижущихся сил.

Изменения свободной энергии (ΔF) при переходе грамматома серы из иболее концентрированного расплава ($N_S = 0{,}44$) в любой разбавленый были вычислены как по значениям электродвижущих сил:

$$-\Delta F = nFE = 2 \cdot 23060 \; E \text{ кал}, \tag{4}$$

Таблица 2

Отклонение расплавов Pb — PbS от идеального раствора при 900° C по данным химического равновесия

N_S	$P_{S_2} \cdot 10^7$ ат	$\frac{a_S}{a_S^0}$	γ_S	$-\Delta F$ кал./г. атом
0,0230	6,7	1,00	1,00	3140
0,0286	6,9	1,02	0,82	3100
0,0466	7,8	1,08	0,56	—
0,0482	8,5	1,14	0,55	—
0,0490	8,9	1,16	0,57	2800
0,0526	17,4	1,63	0,72	—
0,0560	21,4	1,82	0,77	—
0,0590	15,9	1,55	0,61	2140
0,0600	14,5	1,47	0,57	—
0,0610	26,3	1,95	0,74	1550
0,0640	21,0	1,75	0,64	—
0,0670	27,5	2,07	0,72	—
0,0691	28,8	2,08	0,70	—
0,0700	21,4	1,80	0,59	—
0,0730	26,3	2,00	0,63	1550
0,0850	26,3	2,00	0,54	1550
0,0990	30,2	2,14	0,50	—
0,1270	41,5	2,50	0,46	1000

ак и по равновесным давлениям серы над расплавом:

$$-\Delta F = \frac{RT}{2} \ln \frac{P_{S_2}^0}{P_{S_2}}. \tag{5}$$

ри этом для чистого PbS при 900° C было принято, что

$$\lg P_{S_2}^0 = -5{,}0.$$

Из сопоставления значений ΔF_{1180} и ΔF_{900} (табл. 1 и 2) видно, что ростом температуры убыль свободной энергии увеличивается. Это наодится в качественном согласии с диаграммой плавкости: растворимость еры в свинце повышается вместе с температурой.

Обращает на себя внимание сравнительно большое изменение ΔF с температурой. Так, средняя убыль ΔF на один градус, закономерно возрастая уменьшением N_S, достигает приблизительно 15 кал для $N_S = 0{,}023$.

С другой стороны, из термодинамического соотношения:

$$-\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial \overline{F}}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial F_0}{\partial T}\right)_P =$$

$$= R \ln \frac{N_S^0}{N_S} + R \ln \frac{\gamma_S^0}{\gamma_S} + RT \left(\frac{\partial \ln \frac{\gamma_S^0}{\gamma_S}}{\partial T} \right)_P, \tag{6}$$

следует, что для идеальных растворов эта величина не должна превышать 6,5 кал/град, если $N_S = 0{,}5$, а $N_S = 0{,}02$. При переходе к реальным растворам нужно учесть, что N_S^0 отвечает составу, находящемуся по другую сторону от границы расслаивания. Здесь имеют место отрицательные отклонения и $\gamma_S \leqslant 1$. Поэтому второе слагаемое уравнения (6) поведет лишь к уменьшению, а не к увеличению значения, найденного для идеальных растворов. Только третье слагаемое может качественно пояснить большую убыль ΔF на один градус. Так как с ростом температуры значения γ_S^0 и γ_S сближаются, то производная положительна. Малая величина последней компенсируется множителем T.

Суммируя изложенное, можно сказать, что ход изменения электродвижущих сил с составом находится в соответствии с диаграммой состояния Pb — PbS, давая примерно те же пределы расслаивания, что и метод плавкости. Далее, полученные результаты качественно согласуются также и с измерениями равновесных давлений серы над расплавами Pb — PbS, выполненными Вольским.

Система $Cu - Cu_2S$

Электродвижущие силы для этой системы измерялись при 1200 и 1300° С. В качестве исходных материалов применялись электролитная медь (99,95% Cu) и сульфид меди (98,5% Cu_2S). Была сделана попытка заменить стекло заводским отвальным шлаком. При этом было также констатировано наличие электродвижущей силы в ячейке. Однако ее величина была менее устойчивой и воспроизводимой, в силу чего дальнейшие опыты проводились со стеклом ранее указанного состава.

Токоотводами служили графитовые стержни. Расхождения составов сплавов до и после опыта были невелики, несмотря на большую продолжительность измерений (до 1 часа). В остальном методика измерений оставалась прежней.

Некоторые из полученных результатов приведены в табл. 3 и изображены на рис. 3.

Изменение электродвижущей силы с составом при 1200 и 1300° С находится, как это видно из рис. 3, в полном соответствии с диаграммой плавкости. Что касается пределов расслаивания, то наши данные являются промежуточными, они лежат между значениями, полученными различными авторами [9] неэлектрохимическим путем.

Сравнения электродвижущих сил, найденных экспериментально и вычисленных по уравнению (1), показывают, что расплавы $Cu - Cu_2S$ отклоняются от идеальных растворов сильнее, чем Pb — PbS. Это следует также из сравнения коэффициентов активности серы для обеих жидкостей при 1200° С (табл. 1 и 2). В то время как в системе Pb — PbS величина их не превосходит 1,26, для $Cu - Cu_2S$ она достигает 2,0.

Большие положительные отклонения расплавов $Cu - Cu_2S$ от идеальных растворов вполне закономерны. Они вытекают из того, что расслаивание в системе $Cu - Cu_2S$ начинается при меньших концентрациях серы ($N_S' = 0{,}03$ при 1200° С), чем в системе Pb — PbS ($N_S' = 0{,}17$ при 1180° С). Поскольку далее купол расслаивания с ростом температуры сужается, отклонения от идеальных растворов должны уменьшаться. Как видно из табл. 3, коэффициенты активности серы падают при переходе от 1200 к 1300° С.

Наконец, бóльшая величина отклонений от идеальных растворов и бóльшая точность измерений (отсутствие помех с испарением) в системе $Cu - Cu_2S$ позволили выявить также и закономерный рост γ_S с N_S. Что касается γ_{Cu}, то расчеты по уравнению (2) показывают, что он весьма близок к единице (табл. 3) вплоть до начала расслаивания.

Таблица 3

Зависимость электродвижущей силы для системы $Cu - Cu_2S$ от состава ного из электродов при 1200 и 1300° С. Содержание серы во втором электроде составляло около $N_S = 0{,}33$

0 N_S	E, mV				Коэффициенты активности			
	при 1200° С		при 1300° С		при 1200° С		при 1300° С	
	измеренные	вычислен. по ур-нию (1)	измеренные	вычислен. по ур-нию (1)	γ_S	γ_{Cu}	γ_S	γ_{Cu}
0,22	284	310	306	336	1,00	1,0	1,00	1,0
0,32	248	294	281	317	1,18	1,0	1,00	1,0
0,34	245	290	—	—	1,26	1,0	—	—
0,40	230	280	254	299	1,27	1,0	1,17	1,0
0,48	218	268	—	—	1,29	1,0	—	—
0,52	212	264	236	283	1,35	1,0	1,10	1,0
0,62	195	252	—	—	1,44	1,0	—	—
0,86	171	233	198	248	1,50	1,0	1,08	1,0
0,98	156	224	—	—	1,70	1,0	—	—
1,00	150	220	187	236	1,78	1,0	1,08	1,0
1,16	140	207	—	—	0,88	1,0	—	—
1,72	108	188	150	202	2,00	1,0	1,28	1,0
2,14	92	171	138	186	2,06	0,99	1,29	1,0
2,40	88	166	—	—	2,00	0,99	—	—
2,96	—	—	107	167	—	—	1,32	0,99
3,04	82	151	—	—	1,90	0,98	—	—
3,50	75	144	—	—	—	—	—	—
4,00	81	135	—	—	—	—	—	—
,4	—	—	103	138	—	—	1,06	0,99
,6	78	119	—	—	—	—	—	—
,3	83	98	97	103	—	—	—	—
,0	75	77	—	—	—	—	—	—
,0	80	50	—	—	—	—	—	—
,6	84	37	102	40	—	—	—	—
,0	—	—	104	35	—	—	—	—
,8	77	16,6	98	18	—	—	—	—
,3	74	16,0	—	—	—	—	—	—
,0	64	5,0	44	5,0	—	—	—	—
,8	26	3,0	—	—	—	—	—	—

Значения ΔF для перехода грамматома серы из расплава с $N_S' = 0{,}33$ юбому другому вычислялись по уравнению (4). Кроме того, по енению электродвижущей силы с температурой был подсчитан тепло- эффект (ΔH) этого перехода (средний для интервала 1200—1300° С) помощи соотношения

$$-\Delta H = nF\left(E - T\frac{\partial E}{\partial T}\right). \qquad (7)$$

Некоторые из значений ΔF и ΔH помещены в табл. 4, из которой но, что они имеют разные знаки.

Положительные значения ΔH свидетельствуют о том, что переход серы ровождается поглощением тепла. Отрицательные значения ΔF иллю- рируют самопроизвольность такого рода переходов.

При сравнении полученных результатов с данными другого метода ходится ограничиться лишь областью расслаивания вследствие ого числа измерений, проведенных для гомогенных расплавов. Со- но А. И. Вольскому [1] $\lg P_{S_2}$ для двухфазной жидкости составляет —6,0 1200° С и —6,2 при 1140° С. Для чистого Cu_2S он при 1150 и 1300 °С ен соответственно —5,6 и —4,7, что дает при интерполяции —5,3 1200° С.

Таблица 4

Изменение свободной энергии и тепловой эффект при переходе грамматома серы из расплава Cu — S фиксированного состава в расплав другого состава

$100\ N_S$	$-\Delta F$, кал		$-\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)$ средн.	ΔH кал.	$\Delta F'$ кал		$-\left(\frac{\partial \Delta F'}{\partial T}\right)$ средн.
	1200° C	1300° C			1200° C	1300° C	
0,22	13100	14110	10	1630	0	0	0
0,40	10610	11710	11	5840	2490	2400	0,9
0,52	9810	10890	11	6100	3290	3230	0,6
0,86	7890	9130	12,5	9500	5210	4980	2,3
1,00	7010	8620	16,1	17830	6090	5490	6,0
2,14	4240	6360	21,2	26980	8850	7750	11,1
18,6	3780	4700	9,2	9820	—	—	—
26,8	3550	4520	9,7	10860	—	—	—

Отсюда из уравнения (5) находим: $-\Delta F_{1200} = 2360$ кал и $-\Delta F_{1140} = 2000$ кал. По нашим измерениям для двухфазного расплава электродвижущая сила равна 80 mV при 1200° C и около 100 mV при 1300° C, что по уравнению (4) дает $-\Delta F_{1200} = 3680$ и $-\Delta F_{1300} = 4612$ кал.

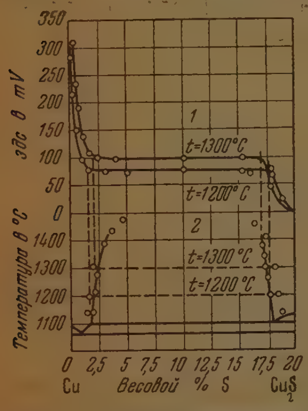


Рис. 3. Сравнение зависимости эдс от состава для системы $Cu - Cu_2S$:

1 — при температурах 1200—1300°C; 2 — с диаграммой плавкости $Cu - Cu_2S$

Таким образом в обоих случаях убыль свободной энергии возрастает с температурой, что находится в соответствии с сужением купола расслаивания. Однако абсолютные значения ΔF, найденные методом электродвижущих сил, примерно в 1,5 раза больше вычисленных из данных Вольского. То же справедливо и для средней убыли изменения свободной энергии на один градус, которая в первом случае составляет примерно 9, а во втором — 6 кал.

Необходимо подчеркнуть, что верхняя граница расслаивания лежит весьма близко к $N_S = 0{,}33$. В силу этого первое слагаемое уравнения (6), соответствующее идеальному раствору, близко к нулю. Поэтому величины 9 и 6 кал должны быть почти целиком отнесены за счет двух последних слагаемых, т. е. рассматриваться как результат неидеальности расплавов.

Особенно рельефно это обстоятельство проявляется при сопоставлении $\Delta F'$, т. е. изменений свободных энергий при переходе грамматома серы из наиболее разбавленного в любой другой расплав до нижней границы расслаивания. Как видно из табл. 4, средняя убыль $\Delta F'$ на один градус, возрастая вместе с N_S, достигает 11 кал для $N_S = 0{,}02$. Так как теперь $N_S^0 < N_S$ и γ_S^0 разбавленного раствора также меньше γ_S, то первые два слагаемых уравнения (6) не в состоянии пояснить даже знак $\left(\frac{\partial \Delta F'}{\partial T}\right)$. Последний, как и абсолютная величина производной, определяется третьим слагаемым.

Выводы

1. Проведены измерения электродвижущих сил при температурах 1200—1300° C в концентрационных цепях, электродами которых слу-

или расплавы Pb — PbS или Cu — Cu_2S, а электролитом стекло с добавкой Na_2S.

2. Обнаружено, что электродвижущие силы закономерно изменяются с составом и температурой; полученные результаты согласуются с данными, найденными другими неэлектрохимическими методами (диаграмма плавкости, равновесное давление паров серы над расплавом).

3. Сказанное может служить экспериментальным доказательством электрохимической природы взаимодействия жидких сульфидно-металлических сплавов с расплавленными силикатами.

Уральский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Свердловск

Поступила
29. I. 1951

ЛИТЕРАТУРА

А. Н. Вольский, Основы теории металлургических плавок, Металлургиздат, 1943.
Я. И. Герасимов, Успехи химии, 14, 293, 1945.
В. А. Ванюков, К вопросу о сродстве элементов, Москва, 1916.
W. Savelsberg, Z. Elektrochem., 46, 379, 1940.
Д. М. Чижиков, Металлургия тяжелых цветных металлов, Изд-во АН СССР, 1948.
М. А. Лошкарев, О. А. Есин и Г. Лапп, Журн. прикл. химии, 18, 294, 1945.
Н. А. Изгарышев и Н. К. Григорьев, Журн. общ. химии, 6, 1676, 1936.
О. А. Есин, Электролитическая природа жидких шлаков, Свердловск, 1946.
Я. И. Герасимов и А. Н. Крестовников, Химическая термодинамика и цветной металургии, ОНТИ, вып. II, стр. 123, 1933.

Дискуссия

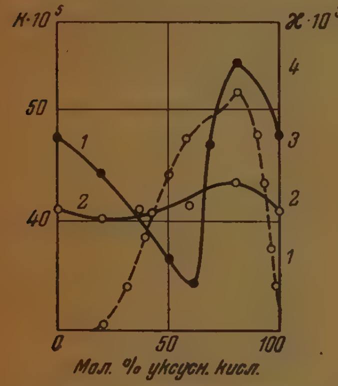
ПО ПОВОДУ СТАТЬИ Н. Б. ВАРГАФТИКА И В. В. КЕРЖЕНЦЕВА «К ВОПРОСУ О ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ДВОЙНЫХ ЖИДКИХ СИСТЕМ»

В. П. Фронтасьев

В статье Н. Б. Варгафтика и В. В. Керженцева [1] высказан ряд критических замечаний по поводу нашей работы [2].

Наряду с некоторыми правильными замечаниями авторы, с нашей точки зрения, неправы в ряде своих выводов.

Из восьми изученных нами по теплопроводности двойных жидких систем авторы взяли систему уксусная кислота — анилин. Вид изотермы теплопроводности этой типичной иррациональной системы настолько необычен и интересен, что это, естественно, вызвало у авторов желание повторить и проверить своим методом наши измерения именно по данной системе.



1 — наши опытные данные, 2 — по данным авторов статьи; пунктирная — по данным М. А. Клочко и О. П. Чануквадзе

Как это видно на рисунке, полученная нами изотерма теплопроводности системы (1) имеет ярко выраженный максимум в области 80 мол.% уксусной кислоты и не менее ярко выраженный минимум в области 60 мол. % кислоты.

Названная система имеет свою характерную особенность, заключающуюся в том, что ни уксусная кислота, ни анилин в чистом виде, ни раствор анилина в воде практически электропроводностью не обладают. Но в результате образования, как это показали исследования по плавкости [3] и некоторым другим свойствам, в частности по электропроводности [4], в жидкой фазе соединения, по всей вероятности, $2CH_3COOH \cdot C_6H_5NH_2$, растворы системы обнаруживают значительную электропроводность, достигающую величины $2{,}7 \cdot 10^{-3}$ ом$^{-1}$ см$^{-1}$.

На эту особенность указанной системы обратил внимание почти 60 лет назад еще Д. П. Коновалов. В 1892 г. он впервые изучил электропроводность системы уксусная кислота — анилин [5]. После электропроводность системы изучалась Паттеном [6], Поунд [7], в сравнительно недавнее время Н. А. Трифоновым и С. И. Чербовым [8] и, наконец, наиболее детально и при различных температурах электропроводность системы изучена М. А. Клочко и О. П. Чануквадзе [4].

Одной из особенностей рекомендуемого авторами для определения теплопроводности жидкостей метода нагретой нити является его неприменимость для измерения теплопроводности электролитов. Это связано с возникновением в установке во время измерений паразитных токов и даже электролиза, искажающих результаты опыта. Как указывает один из авторов, даже в случае измерения теплопроводности воды необходимо принимать специальные меры, чтобы избежать искажающих опыт влияний электропроводности воды, хотя она и незначительна по абсолютной величине — порядка 10^{-6} ом$^{-1}$ см$^{-1}$ [9].

Очевидно, Н. Б. Варгафтик и В. В. Керженцев, изучая методом нагретой нити систему уксусная кислота — анилин, не учли ее значительной электропроводности. В результате полученные ими данные сильно искажены влиянием электропроводности и электролиза и не имеют достоверности.

На рисунке сопоставлены изотермы теплопроводности: полученная нами (*1*), а также авторов статьи (*2*). Коэффициент теплопроводности выражен в кал см$^{-1}$сек$^{-1}t^{-1}$ На рисунке, кроме того, дана кривая электропроводности системы при 25° С по данным М. А. Клочко и О. П. Чануквадзе.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что хотя абсолютные данные по [...]плопроводности у авторов искажены явлением электропроводности и электролиза, [...]нако качественно вид изотермы сохранился. Максимум также обнаруживается на [...]ивой в области 80 мол. % кислоты, в то время как минимум оказался сильно сме[...]нным в сторону анилина и выражен очень слабо.

По чистым компонентам системы расхождение наших данных с авторами статьи [...]ставило почти одну величину: по кислоте + 17% и по анилину + 16% и, естественно, [...]ло бы ожидать и для других точек системы расхождения такого же порядка. Однако [...]я остальных точек системы, по мере возрастания процентного содержания кислоты, [...]схождения последовательно составили: + 11%, —2%, —18%, + 24%. Даже знак [...]схождения меняется. Причина такого весьма странного расхождения, как нам [...]едставляется, заключается в искажающем влиянии электропроводности и электро[...]за при измерениях методом нагретой нити. Не случайно максимальное расхожде[...]е (+24%) падает на точку состава 80% кислоты, где процесс разложения обра[...]ющего в системе непрочного химического соединения в результате электролиза [...]стигает наибольшего значения. В силу сказанного результаты измерений авторов [...] могут быть сопоставлены с нашими.

В связи с этим заключение авторов о том, что «опытные данные по теплопроводности, [...]лученные оптическим методом, не подтвердились», является необоснованным.

Попутно следует заметить, что система уксусная кислота — анилин представляет [...]я дальнейшего исследования по теплопроводности значительный интерес, так как [...] настоящего времени нельзя считать ее полностью изученной, в частности, в области [...]3 мол. % анилина, что отвечает стехиометрическому соотношению $2CH_3COOH \cdot$ [...]H_5NH_2.

Авторы статьи, кроме того, указывают, что при помощи осуществленного нами [...]тического метода нельзя получить «надежных абсолютных данных по теплопровод[...]сти жидкостей». Однако в предпринятой работе мы и не ставили перед собой этой [...]дачи. Нашей целью являлось выяснение возможности применения в области физико[...]мического анализа нового физического свойства — теплопроводности.

В связи с этим основное внимание сосредоточивалось на поведении или характере [...]отерм. Принимая во внимание, что величины коэффициента теплопроводности пода[...]ющего большинства изученных веществ и их смесей (за исключением воды), сравни[...]льно невелики и по значениям относительно близки, можно полагать, что ошибка [...]тода в процессе всех проведенных измерений с достаточной устойчивостью сохрани[...]сь постоянной и не влияла таким образом на характер изотерм (это не могло иметь [...]ста для случая воды, но изменение величины ошибки в этом случае не изменило бы [...]щего вида изотермы системы, где вода являлась одним из компонентов). Указанное [...]ображение, как нам кажется, подтверждается сопоставлением наших данных с дан[...]ми авторов статьи по чистым жидкостям [10]. Расхождение величины коэффициента [...]лопроводности (за исключением воды, где расхождение составило лишь 1%, и [...] нитробензола — расхождение + 32%), во всех остальных пяти случаях прибли[...]тельно одно и то же и колеблется около значения 17% (бензол + 18%, уксусная [...]слота + 16%, анилин + 14%, спирт этиловый + 16% и ацетон + 19%). Из сопо[...]вления мы исключили данные по бромбензолу, взятые авторами не из собственных [...]мерений.

Для применения оптического метода в целях получения абсолютных значений [...]эффициента теплопроводности метод, как правильно указывают авторы, нуждается [...] дальнейшей доработке и некоторой модификации. Работа в этом направлении [...]ми ведется.

Саратовский гос. университет
Институт механики и физики

Поступила
5.VII.1951

ЛИТЕРАТУРА

[...] Н. Б. Варгафтик и В. В. Керженцев, Журн. физ. хим., 24, 718, 1950.
[...] В. П. Фронтасьев, ЖТФ, 20, 91, 1946.
[...] Puschin u. Rikowski, Z. phys. Chem., 161, 336, 1932.
[...] М. А. Клочко и О. П. Чануквадзе, Изв. АН СССР. сер. хим., 987, 1938.
[...] Д. П. Коновалов, Журн. русск. физ.-хим. о-ва, 24, 440, 1892; 25, 192, 1893.
[...] Н. Е. Patten, Journ. Phys. Chem., 6, 554, 1902.
[...] Pound, Journ. Chem. Soc., 125, 1560, 1924.
[...] Н. А. Трифонов и С. И. Чербов, Изв. Биолог. научно-исслед. ин-та при Пермском гос. ун-те, 6, 247, 1928.
[...] Н. Б. Варгафтик, ЖТФ, 10, 13, 1940.
[...] Н. Б. Варгафтик, Известия ВТИ, 8, 1949.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ к XXV тому за 1951 г.

ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ К XXV ТОМУ ЗА 1951 г.

СОДЕРЖАНИЕ XXV ТОМА

ВЫПУСК 1

Письмо в редакцию

ВЫПУСК 2

Дискуссия

ВЫПУСК 3

Дискуссия

ВЫПУСК 4

ВЫПУСК 5

Дискуссия

Письма в редакцию

Библиография

ВЫПУСК 6

Дискуссия

ВЫПУСК 7

Дискуссия

ВЫПУСК 8

Дискуссия

Библиография

ВЫПУСК 9

Дискуссия

Письма в редакцию

ВЫПУСК 10

Дискуссия

Письма в редакцию

Хроника

ВЫПУСК 11

ВЫПУСК 12

Дискуссия

СОДЕРЖАНИЕ

Дискуссия

...544 Подписано к печати 20/XII 1951 г. Печ. л. 11,64 + 2 вкл.
...зд. л. 14,6. Формат бум. 70×108¹/₁₆. Бум. л. ⁷¹/₄. Заказ 1541 Тираж 3500 экз.
...ипография Издательства Академии Наук СССР. Москва, Шубинский пер., д. 10

Цена 12 руб.